

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Yves DECHATRE

Ingénieur chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

CONTRIBUTION à l'ETUDE de la DESHYDROGENATION de l'ALCOOL ISOPROPYLIQUE EN PRESENCE d'OXYDE de ZINC

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 6 Mai 1966 devant la Commission d'Examen

M. M. M. PRETTE

Président

S. J. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

) Membres du Jury

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin — LYON (3°)

1966



THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Yves DECHATRE

Ingénieur chimiste E.S.C.I. L.

Première Thèse

CONTRIBUTION à l'ETUDE de la DESHYDROGENATION de l'ALCOOL ISOPROPYLIQUE EN PRESENCE d'OXYDE de ZINC

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 6 Mai 1966 devant la Commission d'Examen

M. M. M. PRETTE

Président

S. J. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

} Membres du Jury

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin — LYON (3°)

1966

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

DOYEN

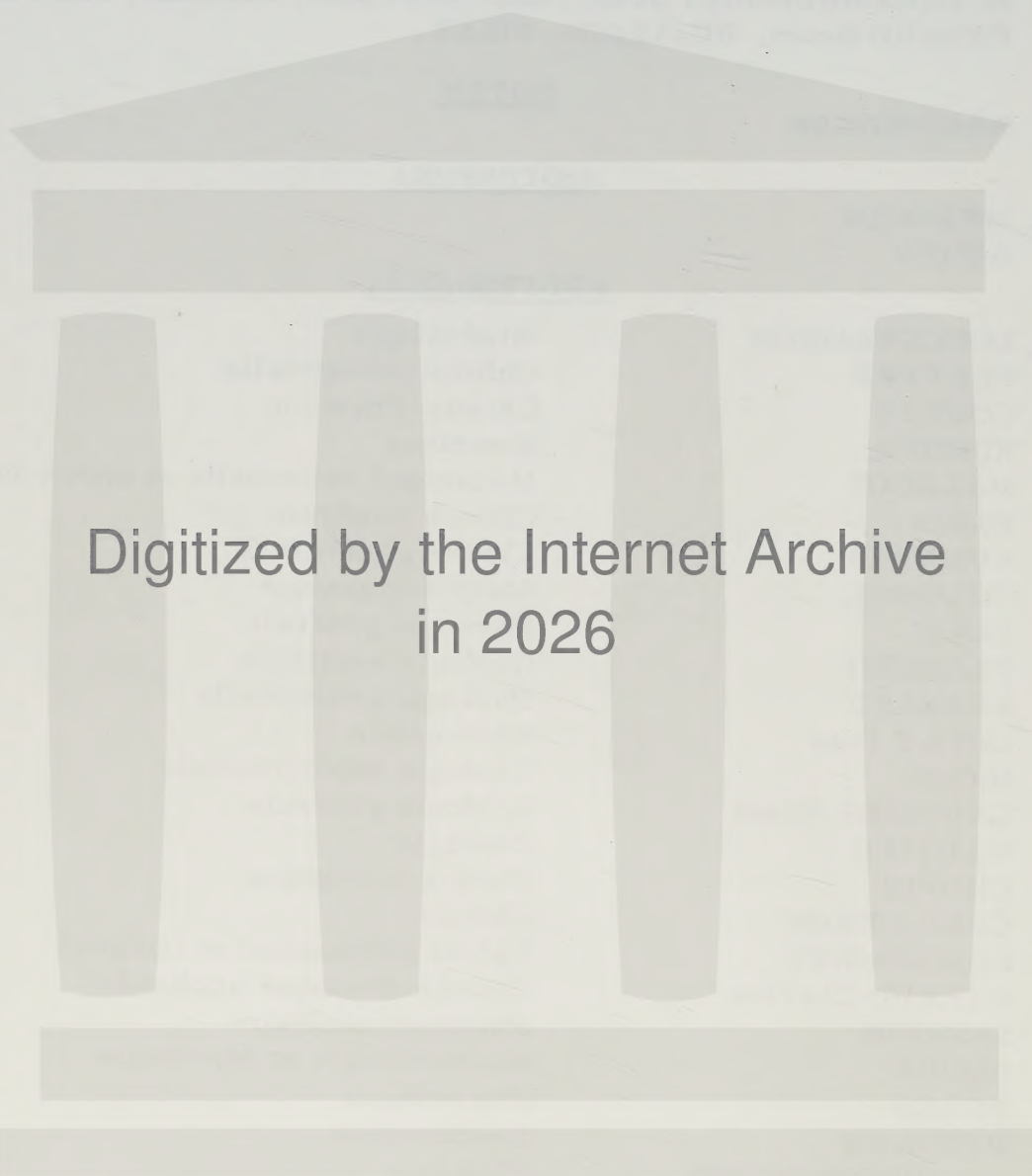
M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM. MESNARD
BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553403_0021

MM.	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	LEGAY	Biologie animale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C.S.U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
	LEMOIGNE	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.

Mle	CALAIS	Mathématiques
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
	PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON Chimie

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PRETTE

Membre correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A MONSIEUR S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance .

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

En témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1961 à 1966 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE notre respectueux attachement et notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui.

Notre reconnaissance particulière est acquise à Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches et nous a fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances en critiquant et en discutant nos résultats.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Services Centraux de Recherches, et plus particulièrement à Monsieur LAMBERTON , Monsieur LONG et Monsieur de LACHEISSERIE pour l'intérêt constant et bienveillant qu'ils ont bien voulu porter à notre travail.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs PRETTRE et TEICHNER, ainsi qu'à Monsieur TRAMBOUZE , Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de constituer notre jury de thèse.

Il nous est agréable, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire pour le climat d'amicale sympathie que tous ont su créer, et pour la collaboration dont beaucoup d'entre eux nous ont fait bénéficier.

INTRODUCTION

Bien que le phénomène de la catalyse de contact soit connu depuis longtemps et mis à profit du point de vue pratique, la nature des processus élémentaires qui interviennent au cours d'une réaction catalytique n'est pas encore déterminée avec certitude. De nombreuses difficultés sont rencontrées dans l'étude des mécanismes réactionnels, car certaines étapes de la réaction se produisent en phase adsorbée ⁽¹⁾ et il est souvent difficile de les isoler.

Le concept de l'hétérogénéité catalytique ^(2,3) ainsi que la théorie du facteur géométrique ^(1,4) n'ont pu être généralisés, ce qui a conduit à envisager un mécanisme faisant intervenir un transfert d'électrons entre les partenaires de la réaction et le solide au cours des processus d'adsorption et de catalyse ^(5,6). Le développement de cette théorie, élaborée dans de nombreux travaux ^(5,7,8) est à l'origine de l'intérêt porté à l'étude catalytique des oxydes semi-conducteurs ⁽⁹⁾. Il est bien connu que les propriétés électriques et la structure électronique de ces oxydes peuvent être fortement modifiées par l'action de la température, par traitement en présence de certains gaz, ou par dopage, c'est à dire par l'introduction dans le réseau du solide de cations ayant une charge différente de celle du cation de l'oxyde. De nombreux exemples de relations entre la structure électronique et l'activité catalytique de certains oxydes ont pu ainsi être mis en évidence ^(5,10,11,12).

Le but du présent travail est d'obtenir des renseignements sur le mécanisme de la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol en présence de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du type n. Le diagram-

me de bandes correspondant à un cristal idéal de ZnO est formé de bandes complètement remplies, les bandes vides ne chevauchant pas les bandes pleines. Cependant par traitement à une température modérée, des défauts se créent à la surface du cristal, faisant apparaître des niveaux électroniques discrets compris entre le sommet de la dernière bande pleine (bande de valence) et la limite inférieure de la première bande vide (bande de conductivité). Si ces niveaux localisés sont occupés à basse température, une excitation thermique peut faire passer leurs électrons sur les niveaux de la bande vide supérieure. Il apparaît donc une conductivité qui croît avec le nombre de défauts et avec la température.

Il est maintenant généralement admis que les niveaux donneurs sont dus à des atomes de zinc placés en position interstitielle (¹³). Ces niveaux localisés qui sont introduits dans le diagramme sont ceux des électrons de valence de ces atomes interstitiels.

La déshydrogénation de l'alcool isopropylique a une grande importance au point de vue industriel car, bien qu'elle soit actuellement fortement concurrencée par le procédé au cumène, cette réaction est encore utilisée pour la fabrication de l'acétone. De nombreux brevets décrivant des catalyseurs sélectifs qui permettent d'obtenir un taux élevé de transformation de l'isopropanol ont été déposés. Ces catalyseurs sont souvent à base d'oxyde de zinc (^{14, 15}).

La première partie de notre travail est consacrée à l'étude de la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol en présence d'oxyde de zinc préparé sous vide poussé (3×10^{-6} torr) à 300°C.

Dans la deuxième partie, les propriétés électriques de l'oxyde de zinc ont été modifiées par divers traitements et leur influence sur la cinétique de la réaction a été étudiée.

Dans la troisième partie, les résultats des expériences relatives aux catalyseurs dopés sont exposés et un mécanisme réactionnel est proposé.

CHAPITRE I

APPAREILLAGE ET MATIERES PREMIERES

I - APPAREILLAGE

L'appareillage destiné à suivre la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique en présence de catalyseurs pulvérulents soumis au préalable soit à l'action du vide, soit à celle de différents gaz, comprend trois parties :

1) Dispositif d'obtention du vide et de mesure des basses pressions

Le vide est réalisé par l'action d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure. Un piège à azote liquide condense la vapeur de mercure. La pression de l'ordre de 10^{-6} torr qu'il permet d'atteindre est mesurée par une jauge à ionisation C.S.F. type EJ 1011 (Ji). Des manomètres à contact assurent la sécurité en cas de refroidissement insuffisant de la pompe à diffusion ou d'une fuite dans l'appareillage.

2) Enceinte réactionnelle

L'enceinte réactionnelle comprend un tube vertical placé dans un four F (figure 1) d'une longueur de 40 cm, ayant une puissance utile de 1500 watts. La poudre d'hydroxyde de zinc est contenue dans une nacelle N dans la zone de température homogène du four. Un thermocouple chromel-alumel Tc, enrobé d'une gaine de verre, est relié au système de régulation de température. Sa soudure chaude est au contact du catalyseur.

Afin d'éliminer l'influence des volumes morts et des phénomènes de diffusion, il est nécessaire d'assurer le renouvellement des gaz sur

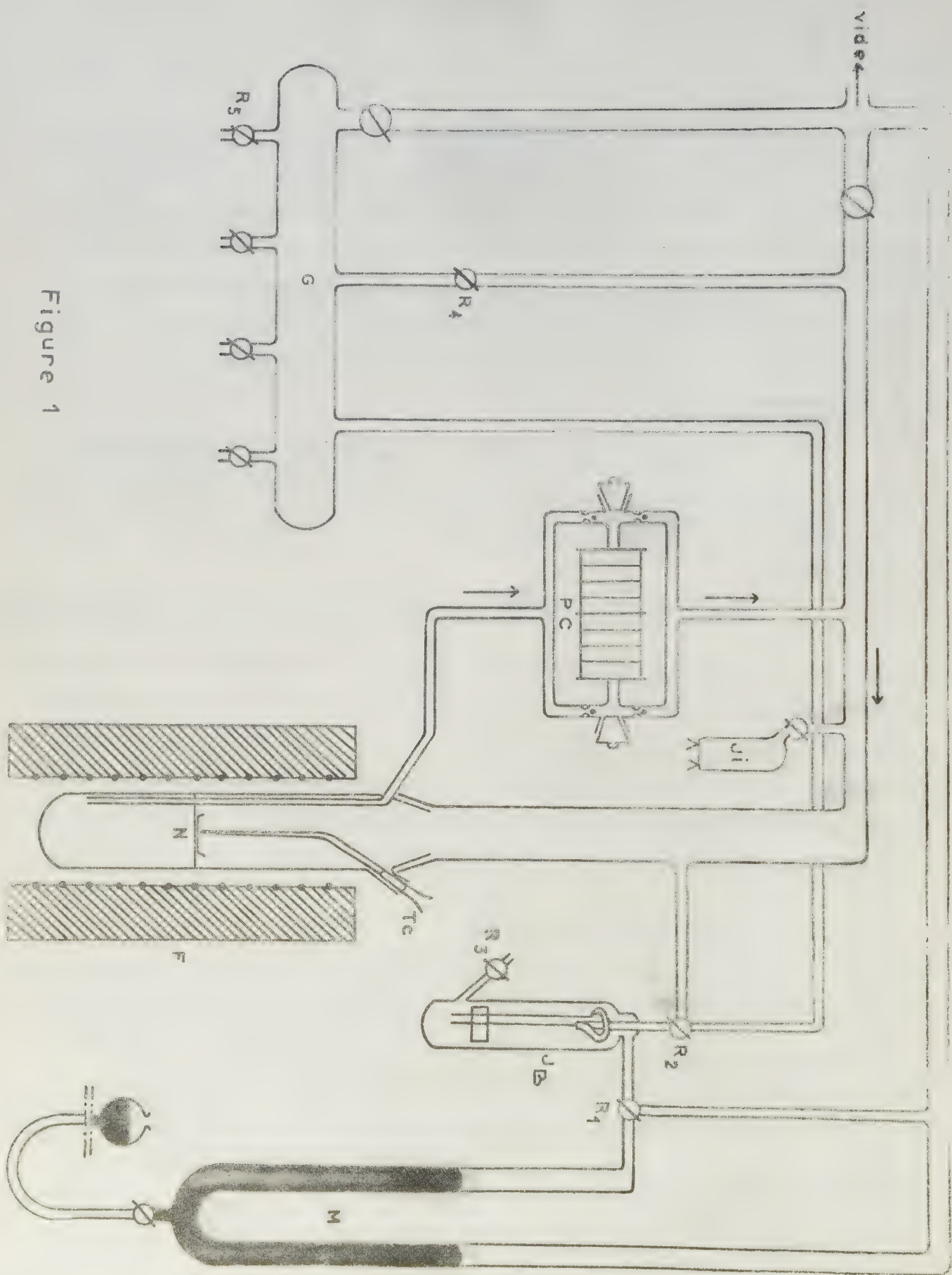


Figure 1

le catalyseur. A cet effet une pompe en pyrex PC, représentée sur la figure 2, fait circuler les gaz dans le sens indiqué par les flèches. Elle se compose d'un cylindre E entouré de deux solénoïdes S_1 et S_2 alimentés alternativement par un multivibrateur à fréquence réglable. Le piston P, qui est un tube de verre contenant des tiges de fer doux, glisse à l'intérieur de E sous l'action du champ magnétique créé par les solénoïdes. Lorsque le piston est attiré par S_2 , les gaz pénètrent dans la pompe par la soupape A et sortent par la soupape C, les soupapes B et D restant fermées. Lorsque P est attiré par S_1 , les gaz entrent par B et sortent par D, A et C étant fermées. Cette pompe à circulation décrite par WATSON ⁽¹⁶⁾ est efficace dans un domaine de pression allant de 2 torr jusqu'à la pression atmosphérique.

La décomposition de l'alcool isopropylique s'accompagne d'une augmentation du nombre de molécules. Sa cinétique peut donc être suivie en mesurant, pour chaque température, les variations de pression dans un appareil à volume constant. L'emploi d'un manomètre à liquide (mercure, huile) est peu recommandé car il est impossible de piéger les vapeurs de ce liquide sans condenser en même temps les vapeurs d'isopropanol. Un manomètre à membrane métallique risquerait de perturber la réaction, la partie sensible pouvant soit adsorber les gaz présents dans l'enceinte réactionnelle, soit avoir des propriétés catalytiques vis à vis de la réaction considérée. Le dispositif employé J_B , représenté sur la figure 3, est entièrement en verre. La partie sensible J, en verre pyrex, a la forme d'un tore à section elliptique. Ses parois ont entre 1/30 et 1/40 mm d'épaisseur afin d'obtenir une sensibilité suffisante ⁽¹⁷⁾. La tige de verre B_1 , d'environ 25 cm de long, est reliée à l'extrémité de J. Elle porte une pointe fine T_1 qui sert de repère. La tige B_2 est fixe et sa pointe T_2 sert de repère de zéro. La partie sensible J et les deux tiges B_1 et B_2 sont enfermées dans une enveloppe cylindrique en pyrex E, sur laquelle un verre optique a été soudé à la hauteur de T_1 et T_2 qu'il est ainsi possible de viser à l'aide d'une lunette. Lorsque les pressions

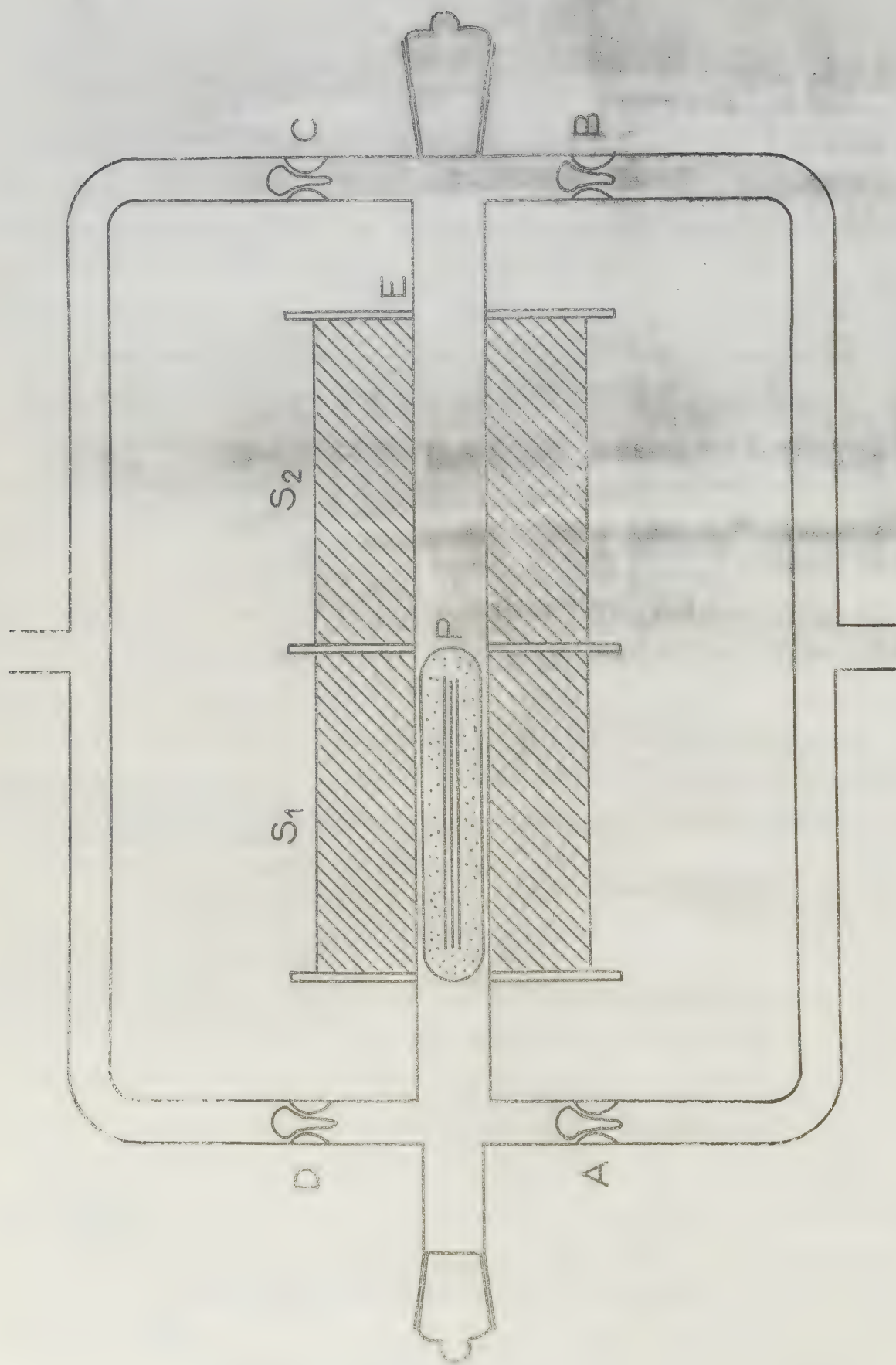


Figure 2

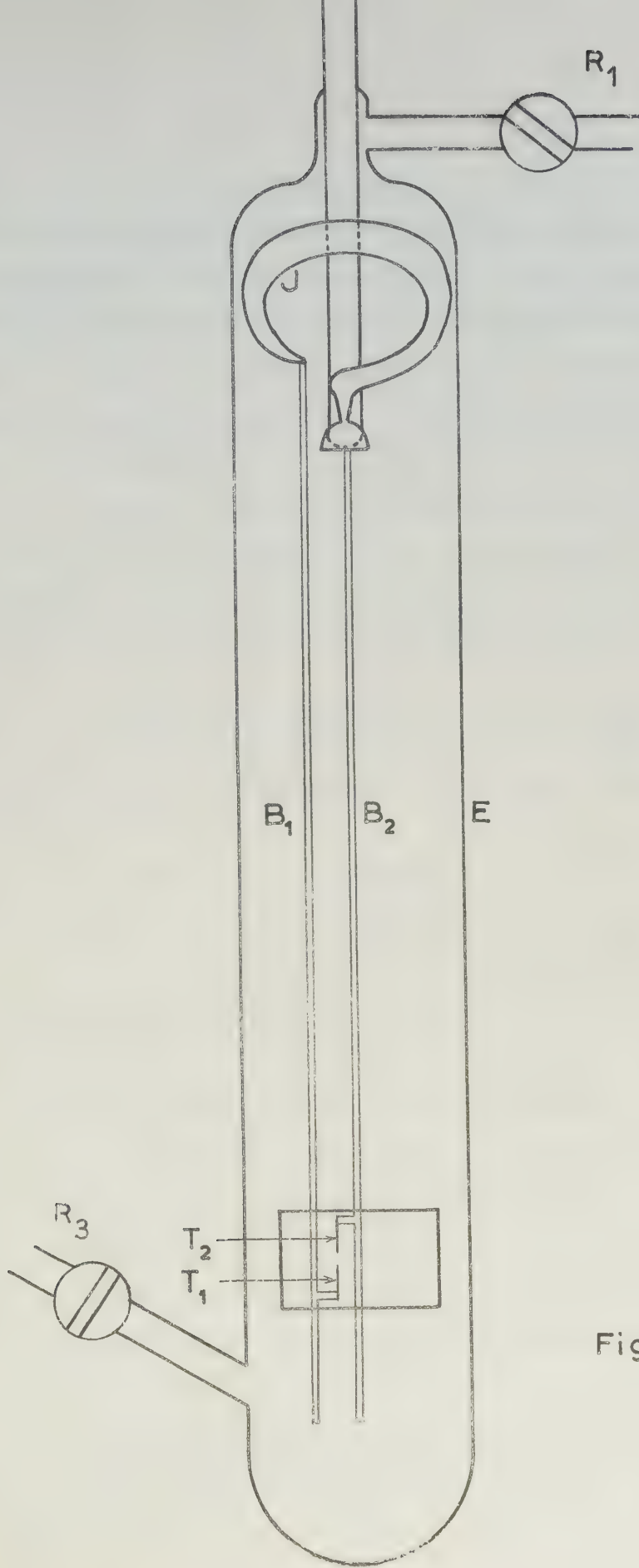


Figure 3

dans E et J sont égales, T_1 et T_2 sont alignées.

Les gaz pénètrent dans J par le tube A qui est en communication avec l'enceinte réactionnelle. Les variations de pression provoquent une contraction ou une dilatation de la spirale J. Le mouvement est amplifié par B_1 , et T_1 s'écarte de T_2 . Si la pression augmente dans J, le réalignement des deux pointes est réalisé par l'introduction d'air dans E grâce au robinet R_3 . Si par contre la pression a diminué, une partie de l'air qui se trouve dans E est évacuée en branchant l'enceinte sur la rampe à vide à l'aide du robinet R_1 . La pression de l'enceinte extérieure E, lue au manomètre à mercure M (figure 1), correspond alors à celle de l'enceinte réactionnelle.

La précision de ce dispositif est supérieure au 1/10ème comme le montrent les valeurs consignées dans le tableau I. P_M est la pression de l'enceinte réactionnelle mesurée grâce à un manomètre à mercure annexe et P_J la pression mesurée par l'intermédiaire de J_B .

Tableau I

P_M en torr	P_J en torr	$P_M - P_J$
4,07	4,10	- 0,03
7,05	6,98	+ 0,07
11,03	10,97	+ 0,06
16,12	16,08	+ 0,04
22,14	22,10	+ 0,04
28,77	28,78	- 0,01
39,40	39,35	+ 0,05
57,00	57,00	0,00

Grâce à ce manomètre, la réaction s'effectue dans une enceinte entièrement en verre sans que les gaz soient au contact du fluide manomé-

trique. Il permet d'autre part d'opérer dans un volume rigoureusement constant. Enfin comme l'alignement des pointes T_1 et T_2 peut se faire rapidement, la lecture de pression sur le manomètre M est indépendante de l'avancement de la réaction ce qui augmente la précision des mesures.

3) Dispositif de stockage et d'introduction des gaz

L'alcool isopropylique MERCK utilisé est contenu à l'état liquide dans un ballon de 500 cm^3 . Ses vapeurs peuvent être introduites dans une enceinte G servant de rampe à gaz (figure 1) grâce au robinet R_5 , puis être détendues dans l'enceinte réactionnelle par l'intermédiaire du robinet R_4 .

Le même procédé est employé pour mettre le catalyseur au contact d'hydrogène, d'oxygène et de vapeurs d'acétone, ou des mélanges de ces différents gaz.

La pression de la rampe à gaz G peut être mesurée par l'intermédiaire de J_B à l'aide du robinet à trois voies R_2 .

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) Détermination de la pression initiale

La pression mesurée dans l'enceinte réactionnelle immédiatement après l'introduction des vapeurs d'isopropanol ne correspond pas à la pression au temps zéro car l'équilibre thermique n'est pas réalisé. Par contre si la mesure est effectuée lorsque cet équilibre est atteint, la réaction est déjà commencée et la valeur obtenue est entachée d'une erreur qui peut être importante.

Aussi un étalonnage préalable a-t-il été effectué, en l'absence de catalyseur. Une quantité connue d'isopropanol est introduite dans la rampe à gaz G, puis détendue dans l'enceinte réactionnelle où le tube contenant la

nacelle N est porté à une température donnée. La pression est mesurée lorsque l'équilibre thermique est atteint et représente alors la pression au temps zéro. La droite représentant les variations de la pression P_R du volume réactionnel en fonction de la pression P_G de la rampe à gaz permet d'obtenir, pour P_G donné, la pression initiale de façon précise. L'étalonnage a été effectué pour toutes les températures de réaction utilisées dans ce travail.

2) Pressions partielles

Un calcul simple permet d'exprimer les pressions partielles à l'instant t en fonction de la pression totale P et de la pression à l'instant zéro P_o .

$$P_{\text{isopropanol}} = 2 P_o - P \quad (1)$$

$$P_{\text{acétone}} = P - P_o \quad (2)$$

$$P_{\text{hydrogène}} = P - P_o \quad (3)$$

III - MATIERES PREMIERES

1) Oxyde de zinc pur

70 g de chlorure de zinc pur (MERCK) sont dissous dans 1000 cm^3 d'eau distillée. 1 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré permet d'obtenir une solution limpide. L'hydroxyde de zinc est précipité sous forme de gel par addition de 500 cm^3 d'une solution de soude 2N. Le précipité abondamment lavé, mais non débarrassé de tous les ions étrangers, est dissous totalement dans 2000 cm^3 d'ammoniaque pure 10N étendue de 1500 cm^3 d'eau distillée. L'ammoniaque est chassée de cette solution limpide par distillation à 30°C sous pression réduite, ce qui conduit à la précipitation de l'hydroxyde de zinc cristallisé (¹⁸). Le précipité est lavé et séché sous vide jusqu'à poids

constant.

Afin d'obtenir un solide exempt de gaz adsorbés, l'oxyde de zinc est préparé directement dans la nacelle N par déshydratation de l'hydroxyde sous vide poussé à 120°C .

2) Oxyde de zinc contenant des quantités déterminées de cations étrangers

Le dopage des oxydes semi-conducteurs tels que ZnO consiste à remplacer partiellement et au moins en surface des ions Zn^{++} par des ions tels que Li^{+} ou Ga^{+++} . La préparation est décrite en détail dans la référence (19).

a) Dopage au lithium

78 mg de lithine LiOH en solution dans 30 cm^3 d'eau distillée sont ajoutés à 10 g d'hydroxyde de zinc. Le mélange est ensuite séché sous vide. Il contient trois atomes de lithium pour cent atomes de zinc. Un autre échantillon du catalyseur a été dopé de la même manière à 1 at. %.

b) Dopage au gallium

284 mg d'oxyde de gallium Ga_2O_3 , $2\text{ H}_2\text{O}$ en solution ammoniacale sont ajoutés à 10 g d'hydroxyde de zinc, et le mélange est évaporé à sec sous pression réduite. Il contient trois atomes de gallium pour cent atomes de zinc.

CHAPITRE II

REACTION DE DESHYDROGENATION DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE EN PRESENCE D'OXYDE DE ZINC PREPARE SOUS VIDE POUSSE

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Afin de s'assurer que la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique ne pouvait se produire en l'absence de catalyseur, des essais à blanc ont été effectués entre 150 et 250°C pendant plusieurs heures. Aucune augmentation de pression n'a été enregistrée.

D'après WOLKENSTEIN ⁽⁸⁾, le mode de préparation de l'échantillon influe beaucoup sur la position du niveau de Fermi. Il est donc nécessaire de définir avec précision le processus choisi pour l'élaboration du catalyseur, afin d'utiliser des échantillons ayant toujours des propriétés identiques et une même activité catalytique permettant la reproductibilité des mesures.

L'oxyde de zinc servant de catalyseur est préparé par décomposition de l'hydroxyde de zinc à 120°C sous une pression de 3×10^{-6} torr. Afin d'obtenir un écart important à la stoechiométrie ^(20,21) ce solide est chauffé, préalablement à la réaction, à 300°C sous vide poussé (3×10^{-6} torr) pendant 14 heures. Cette durée est suffisante car des expériences préliminaires ont montré que si l'oxyde de zinc est chauffé dans les mêmes conditions pendant 50 heures, son activité par rapport à la réaction de décomposition de l'isopropanol n'est pas modifiée.

En présence d'un échantillon préparé à 300°C sous 3×10^{-6} torr, à partir de 300 mg d'hydroxyde de zinc, la réaction ne se produit de

façon appréciable et dans un temps raisonnable qu'à partir de 150°C environ. Par contre à 250°C elle est très rapide puisque le taux de transformation de l'alcool isopropylique est déjà égal à 60 % au bout de 12 minutes.

Finalement, il a été établi qu'une masse de catalyseur obtenue à partir de 300 mg de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ permet une étude assez précise de la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique dans le domaine de température compris entre 175 et 230°C, avec des pressions d'alcool allant de 5 à 30 torr.

Des expériences préliminaires ont montré que la vitesse de la réaction, effectuée en présence d'un poids donné de catalyseur et à une température donnée, est maximale pour une vitesse de la pompe à circulation égale ou supérieure à un aller-retour du piston en deux secondes. Cette vitesse a été utilisée pour toutes les expériences décrites dans ce travail.

II - ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION

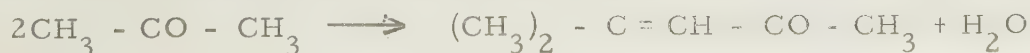
La décomposition de l'alcool isopropylique peut s'effectuer dans deux directions différentes. Il peut en effet se produire la déshydrogénation avec formation d'acétone :



ou la déshydratation avec formation de propène :



L'analyse au spectrographe de masse des gaz formés au cours de la réaction, effectuée en présence d'oxyde de zinc, a montré que pour des températures comprises entre 180 et 230°C, leur teneur en eau était inférieure à 1 %. Il est donc possible de négliger la déshydratation et de considérer que seule la déshydrogénation a lieu, ce qui confirme les résultats obtenus par de nombreux auteurs (^{22,23,24,25,26,27}). La présence de produits provenant de réactions secondaires, telles que la condensation de deux molécules d'acétone qui conduit à la formation d'oxyde de méesityle suivant l'équation réactionnelle



n'a pas été non plus détectée dans la phase gazeuse.

III - ETUDE CINETIQUE DE LA DESHYDROGENATION DE L'ISOPROPANOL

A - Réaction effectuée en présence du catalyseur fraîchement préparé

1) Courbes expérimentales

L'oxyde de zinc est préparé par déshydratation, à 120°C sous une pression de 3×10^{-6} torr, de 300 mg d'hydroxyde de zinc, ce qui conduit à 235 mg de ZnO. Le solide est ensuite chauffé à 300°C pendant 14 heures sous vide poussé. Sa surface spécifique, mesurée par adsorption d'azote, est de 19 m²/g.

La réaction est effectuée à 200°C avec une pression initiale d'isopropanol de 20,3 torr. Les courbes de la figure 4 représentent les variations de la pression globale P et du taux de la réaction en fonction du temps. Elles montrent que le taux de conversion de l'isopropanol atteint assez rapidement un palier qui se situe à environ 65 %. Ce phénomène ne peut être dû à la réaction opposée, c'est à dire à la recombinaison de l'acétone et de l'hydrogène en alcool isopropylique, car les valeurs de la constante d'équilibre K_p calculées d'après les données thermodynamiques fournies par la littérature (28,29,30), conduisent à un taux de transformation de l'alcool de l'ordre de 95 % dans l'intervalle de température et pour les pressions considérées. Il est probable que l'un des produits de la réaction joue un rôle inhibiteur. Cette hypothèse sera étayée par l'étude de l'influence des produits de la réaction sur la cinétique de la déshydrogénation de l'isopropanol.

2) Influence de la pression initiale d'isopropanol

L'étude de la vitesse de la réaction au temps zéro permet d'examiner l'influence de la pression d'alcool isopropylique sur la cinétique



Figure 4

de déshydrogénation de ce réactif en l'absence d'acétone et d'hydrogène.

A cet effet, une série de réactions a été effectuée à 200°C, en présence d'un même poids de catalyseur, avec des pressions initiales d'isopropanol variant de 5,6 à 24,7 torr. Les courbes représentant l'augmentation de la pression totale en fonction du temps pour ces diverses réactions sont tracées sur la figure 5. La pression partielle de l'isopropanol est donnée par l'équation :

$$P_{\text{alcool}} = 2P_0 - P \quad (1)$$

ce qui donne par dérivation :

$$-\frac{dp_{\text{alcool}}}{dt} = v = \frac{dP}{dt}$$

Ainsi la vitesse initiale, exprimée en torr d'alcool isopropylique décomposés par minute, est égale à la pente de la tangente aux courbes de la figure 5 au temps $t = 0$. Comme la réaction se produit assez rapidement, la tangente peut être assimilée avec une bonne approximation à la droite joignant l'origine au point de la courbe obtenu pour $t = 1$ minute. Les résultats sont exprimés dans le tableau II.

Tableau II

P_0 torr	v_0 torr.min ⁻¹
5,60	0,74
12,70	0,72
14,69	0,80
16,70	0,75
20,25	0,75
24,70	0,71

Précision. Si P_1 est la pression totale au temps $t = 1$ minute, la vitesse initiale est donnée par l'expression :

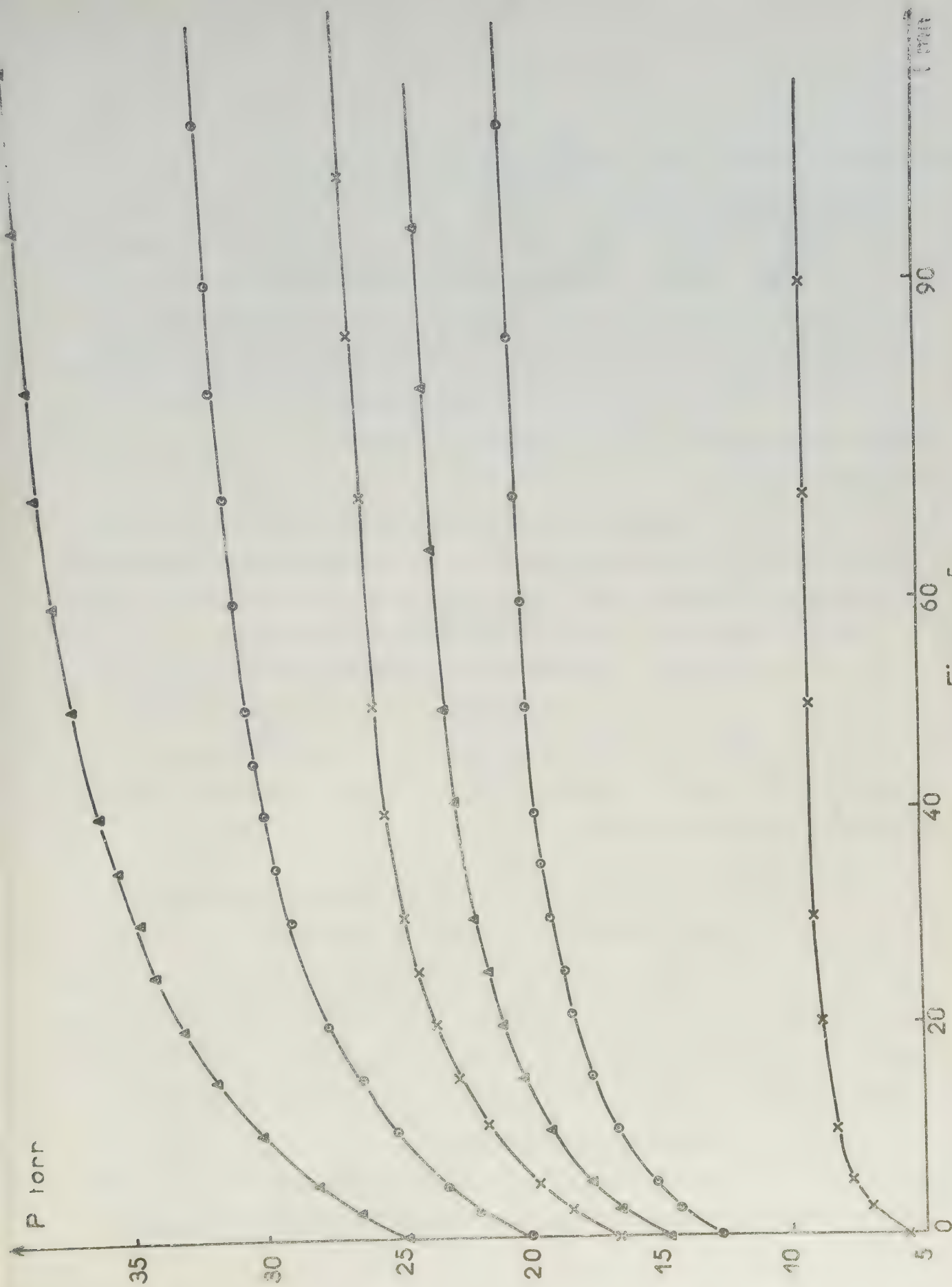


Figure 5

$$v_o = \frac{P_1 - P_o}{t_1 - t_o}$$

Le calcul d'erreur donne :

$$\frac{\Delta v_o}{v_o} = \frac{2 \Delta P}{P_1 - P_o} + \frac{2 \Delta t}{t_1 - t_o} = \frac{0,1}{0,8} + \frac{2}{60} \approx 15 \%$$

Compte tenu de cette erreur, les valeurs de v_o sont sensiblement égales .

La vitesse initiale ne dépend donc pas de la pression d'alcool isopropylique .

Un tel phénomène est caractéristique d'une surface saturée par l'isopropanol et traduit, au début de la réaction , un ordre zéro par rapport à ce réactif.

Ce résultat, à notre connaissance, n'a été mis en évidence par aucun autre auteur travaillant sur la déshydrogénation de l'isopropanol en présence d'oxyde de zinc, ce qui peut s'expliquer par le fait que, opérant en régime dynamique, il est difficile d'atteindre les vitesses au temps zéro. Un ordre zéro initial a cependant été obtenu pour la déshydrogénation du méthanol sur ZnO ⁽³¹⁾, pour la déshydrogénation de l'alcool isopropylique sur du germanium ⁽³²⁾ et sur des catalyseurs silice-alumine-nickel pour les basses températures et basses pressions ⁽³³⁾, ainsi que pour la déshydratation de l'isopropanol sur TiO₂ ⁽³⁴⁾.

3) Influence des produits de la réaction sur la cinétique de déshydrogénation de l'alcool isopropylique

Pendant la durée de la réaction, le catalyseur est au contact de l'hydrogène et des vapeurs d'acétone. Ces produits de la réaction ne peuvent être piégés car les vapeurs d'isopropanol seraient condensées . Il est donc nécessaire d'étudier leur influence sur la cinétique de la réaction.

a) Influence de l'hydrogène

Afin de déterminer l'influence de l'hydrogène sur la cinétique de la réaction, deux séries d'expériences ont été réalisées.

1) L'oxyde de zinc frais, traité à 300°C pendant 14 heures sous vide poussé (3×10^{-6} torr), est chauffé pendant 240 minutes à 200°C sous une pression d'hydrogène de 100 torr. L'hydrogène est ensuite évacué rapidement (en moins de 5 minutes) avant l'introduction des vapeurs d'isopropanol.

La courbe représentative de la réaction effectuée sur le catalyseur ainsi traité se superpose, aux erreurs d'expériences près, à celle de la réaction effectuée sur l'oxyde de zinc traité sous vide à 300°C (figure 6).

2) La réaction est effectuée avec un mélange initial d'isopropanol et d'hydrogène en proportions variables. Aux erreurs d'expériences près, les vitesses initiales sont égales (Tableau III), et les courbes cinétiques se superposent.

Tableau III

P_o isopropanol torr	P_o hydrogène torr	v_o torr x mn ⁻¹
14,0	12,9	0,80
12,9	20,5	0,75
14,5	5,2	0,76

Ces expériences montrent que l'hydrogène n'a pas d'influence détectable sur la cinétique de la déshydrogénation de l'alcool isopropylique. L'hydrogène formé au cours de la réaction doit donc s'adsorber peu sur la surface et sa vitesse de désorption doit être grande par rapport à la vitesse globale. Il est donc possible de conclure que la désorption de l'hydrogène n'est pas l'étape à vitesse déterminante pour la réaction considérée.

Ce résultat obtenu par d'autres auteurs ^(35, 36, 37) ne semble cependant pas être une règle absolue car GARCIA DE LA BANDA et

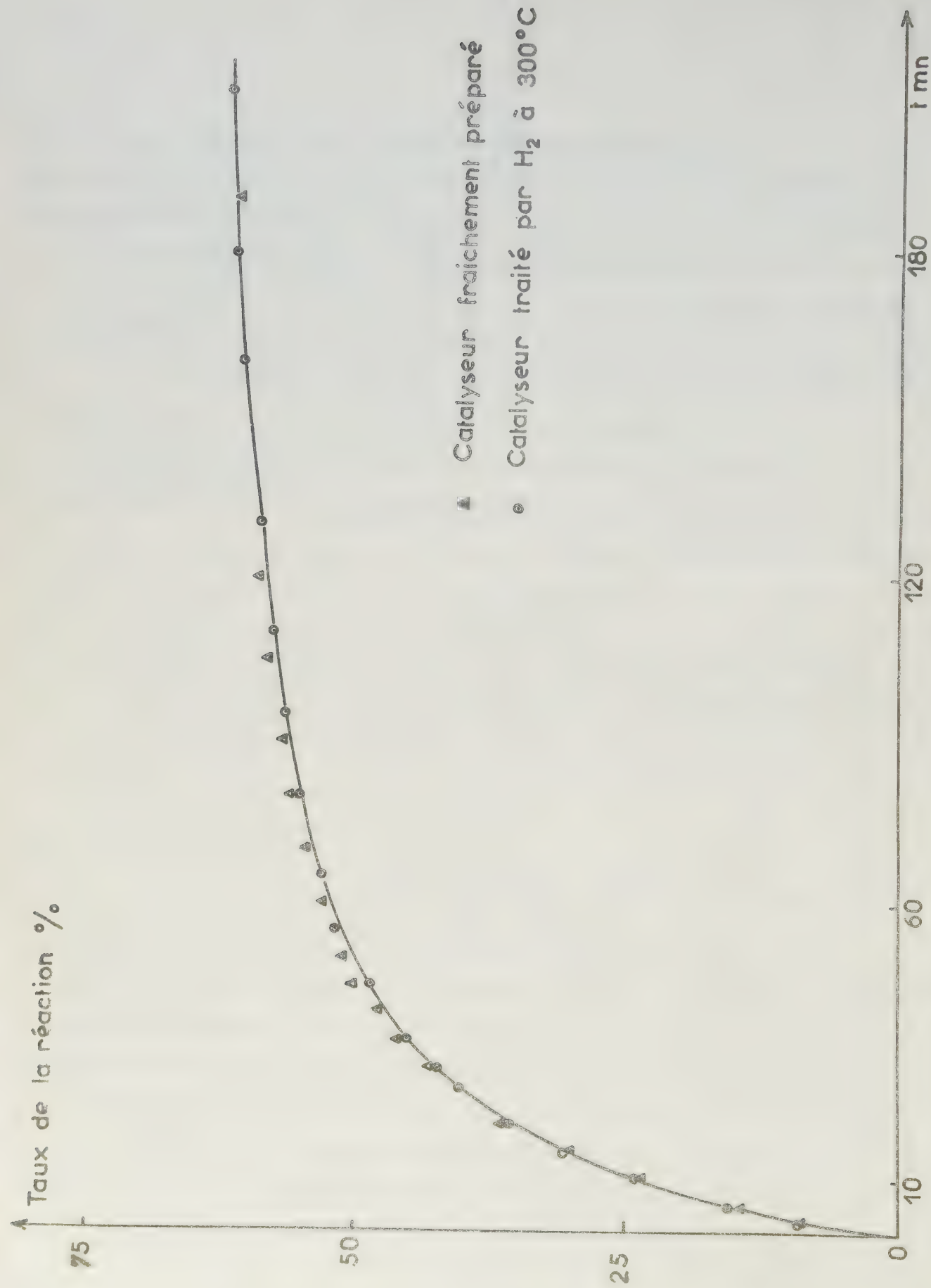


Figure 6

KREMENIC ORLANDINI (³⁸) constatent que dans le cas de la déshydrogénation de l'isopropanol sur Cr_2O_3 , l'addition d'hydrogène ralentit la réaction.

b) Influence de l'acétone

Comme précédemment, deux séries d'expériences ont été effectuées.

1) L'oxyde de zinc frais, activé sous vide poussé à 300°C pendant 14 heures, est traité à 200°C pendant 240 minutes par des vapeurs d'acétone sous des pressions allant de 12 à 20 torr. Ces vapeurs sont évacuées en moins de cinq minutes avant l'introduction de l'isopropanol. Le catalyseur ainsi traité n'est pratiquement plus actif pour la réaction puisqu'au bout de cinq heures, le taux de la réaction n'atteint pas 5 %.

L'acétone inhibe donc fortement le catalyseur en s'adsorbant sur les mêmes sites que l'alcool isopropylique. Le palier de la figure 4 s'explique ainsi par le fait qu'au fur et à mesure de sa formation, l'acétone bloque les sites d'adsorption de l'isopropanol jusqu'à saturation complète de la surface. L'alcool s'adsorbe donc de moins en moins et la vitesse devient infiniment lente, avant même l'épuisement du réactif.

2) La réaction est effectuée avec des mélanges initiaux d'alcool isopropylique et d'acétone en proportions différentes. La pression d'isopropanol dans ces mélanges est sensiblement constante, alors que la pression d'acétone varie de 0 à 16,6 torr. Les courbes représentatives des différentes expériences sont tracées sur les figures 7 et 8, où sont portés en fonction du temps l'augmentation de la pression $\Delta P = P - P_0$ et les taux de la réaction. Les valeurs des vitesses initiales sont indiquées dans le Tableau IV, et la courbe 9 représente les variations de la vitesse v_0 en fonction de la pression initiale d'acétone.

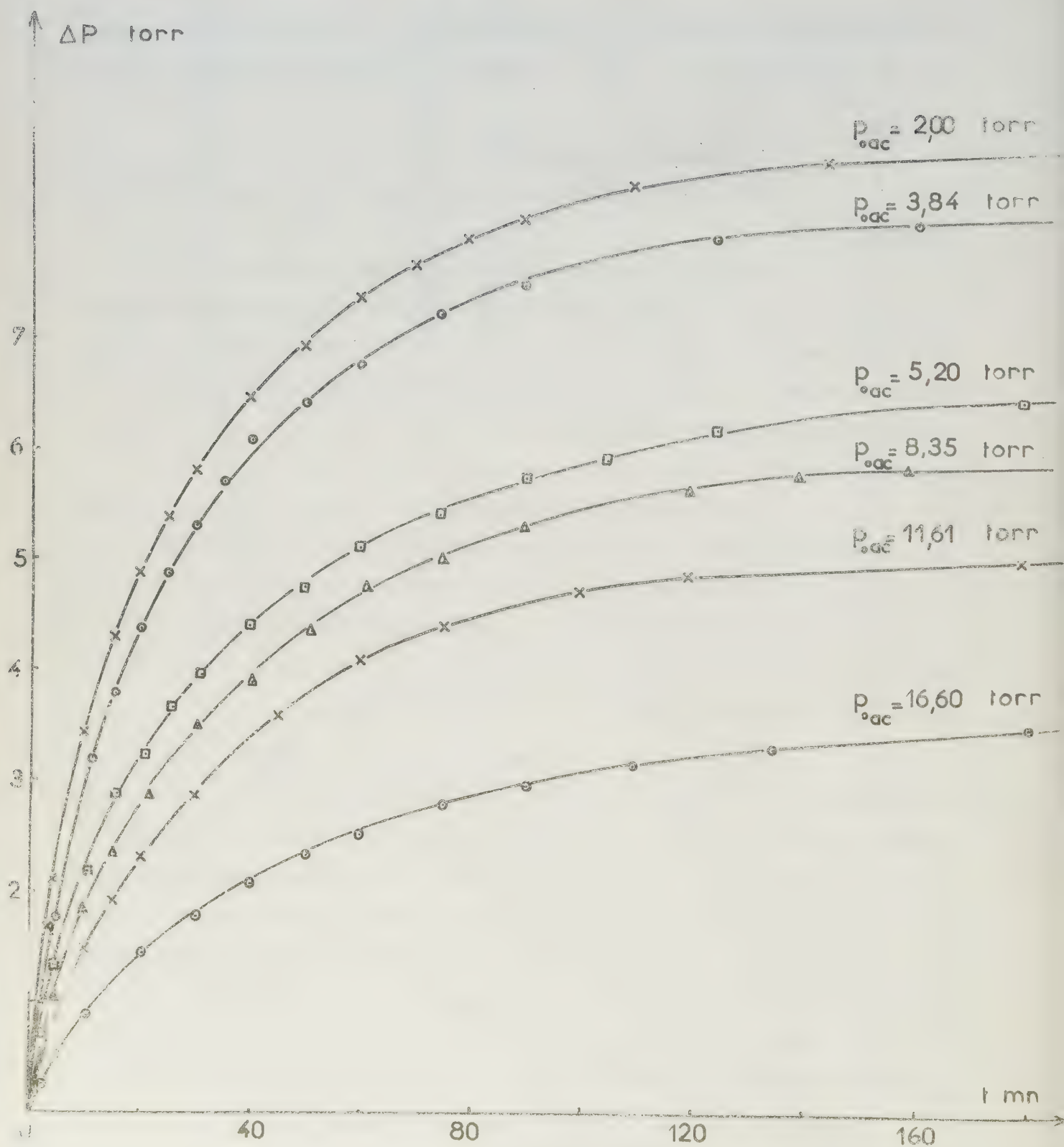


Figure 7

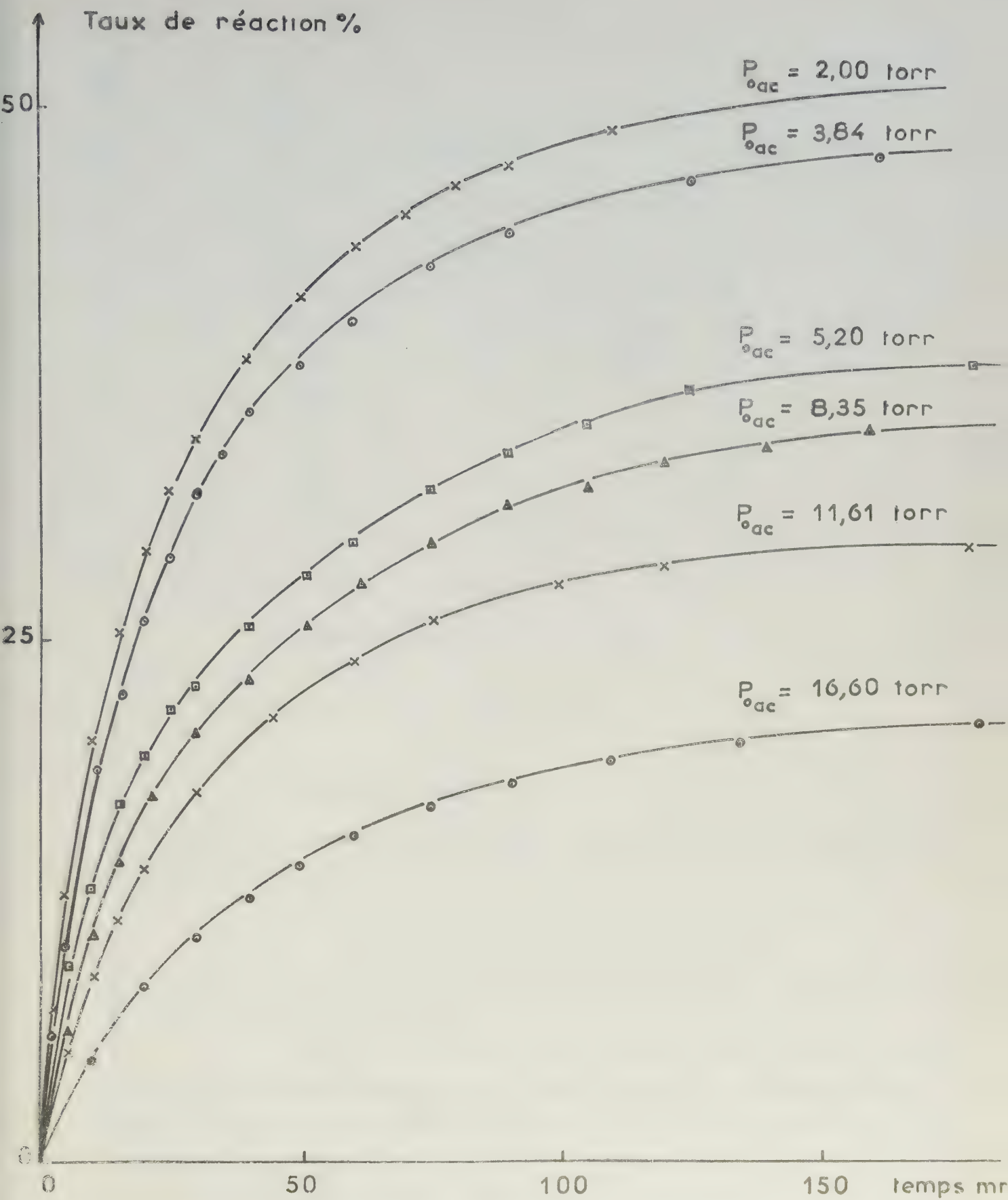


Figure 8

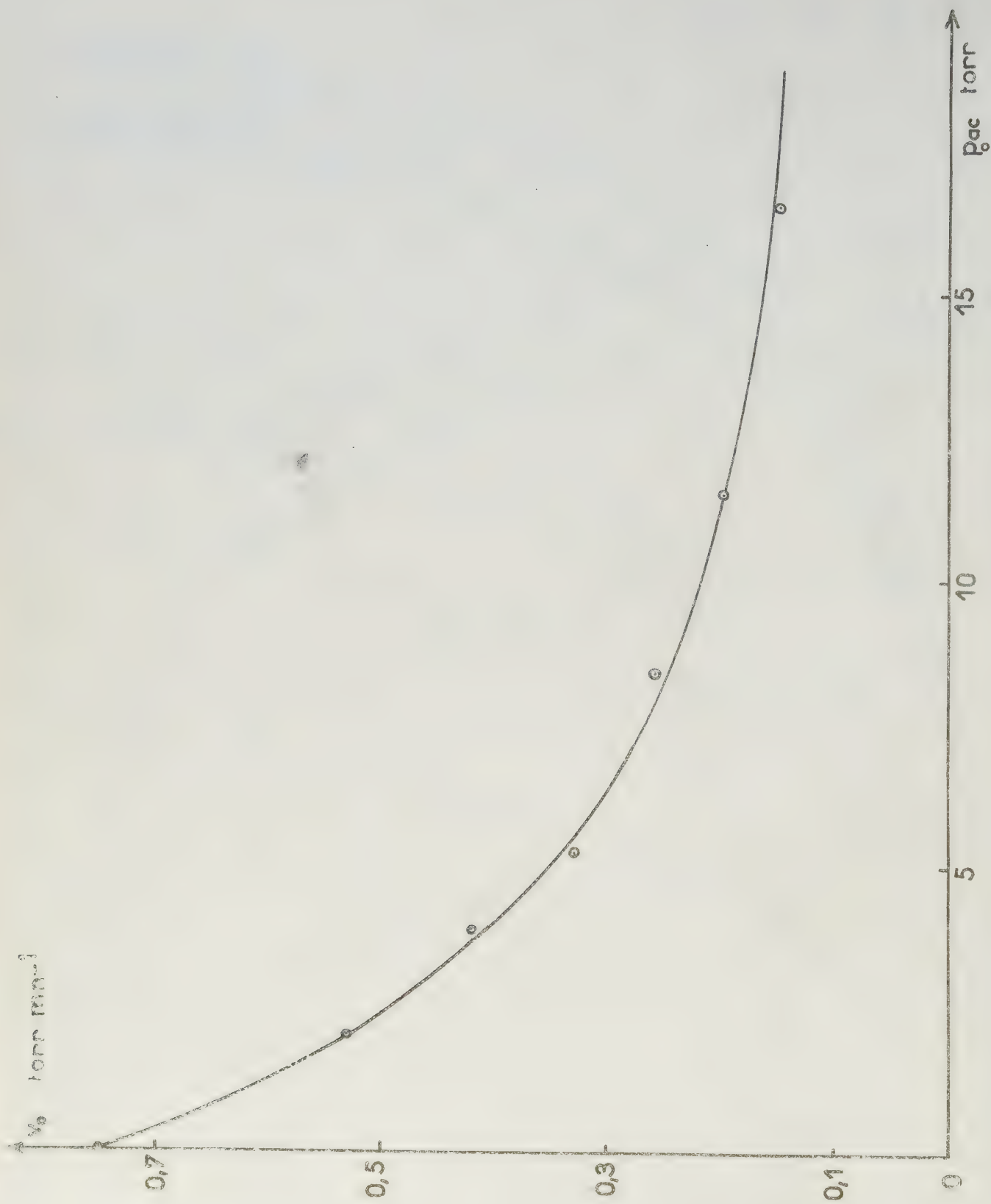


Figure 9

Tableau IV

$P_{\text{o alcool}}$ en torr	$P_{\text{o acétone}}$ en torr	v_o en torr.mn ⁻¹
16,87	0,00	0,75
16,90	2,00	0,53
16,87	3,84	0,42
16,75	5,20	0,36
16,85	8,35	0,26
16,87	11,61	0,20
16,45	16,60	0,15

La vitesse initiale des différentes réactions et le taux final de décomposition de l'isopropanol décroissent quand la pression d'acétone augmente, ce qui confirme le rôle inhibiteur joué par ce produit.

4) Equation cinétique

L'équation cinétique peut, d'une façon générale, être schématisée par l'expression :

$$v = k \cdot p_{\text{al}}^{\alpha} \times p_{\text{ac}}^{\beta} \times p_{\text{H}_2}^{\gamma} \quad (4)$$

où p_{al} , p_{H_2} , p_{ac} sont les pressions partielles au temps t respectivement de l'isopropanol, de l'hydrogène et de l'acétone.

Puisque l'augmentation de la pression d'hydrogène ne modifie pas la vitesse de la réaction, γ doit être voisin de zéro. De même étant donné le rôle inhibiteur joué par l'acétone, β doit être négatif. Dans ces conditions l'expression (4) devient :

$$\frac{dP}{dt} = v = k \cdot \frac{p_{\text{al}}^{\alpha}}{p_{\text{ac}}^{\beta'}} \quad \text{avec } \beta' = -\beta \quad (5)$$

Si $\alpha = \beta' = 1$ il vient d'après (1) et (2) :

$$\frac{dP}{dt} = v = k \frac{P_{al}}{P_{ac}} = \frac{2 P_o - P}{P - P_o} \quad (6)$$

La forme intégrée de l'équation (6) est :

$$kt = P_o \text{ Log } \frac{P_o}{2 P_o - P} - (P - P_o) \quad (7)$$

Ce qui pour plus de commodité peut être écrit sous la forme :

$$kt = P_o \text{ Log} X - Y \quad (8)$$

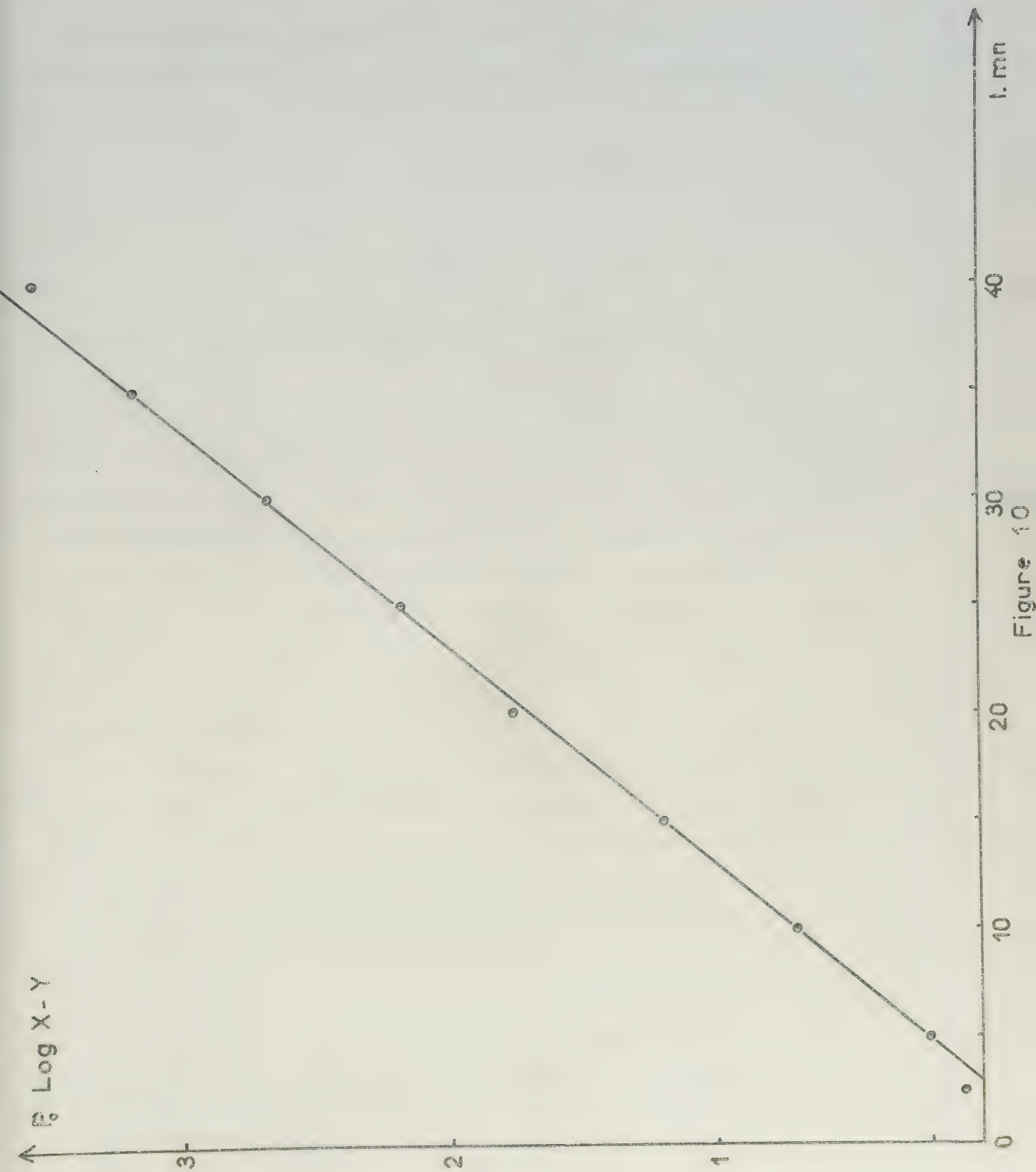
avec $\frac{P_o}{2 P_o - P} = X$ et $P - P_o = Y$

En portant $P_o \text{ Log} X - Y$ en fonction du temps pour les valeurs de P correspondant à la figure 4, il apparaît une portion linéaire pour un taux de réaction compris entre 6 et 50 % (figure 10). Les courbes de la figure 5 peuvent être transformées de la même manière et les droites obtenues sont à peu près confondues avec celle de la figure 10. Les constantes de vitesse k sont consignées dans le tableau V.

Tableau V

P_o en torr	k en torr.mn ⁻¹
5,60	$9,9 \times 10^{-2}$
12,70	$10,0 \times 10^{-2}$
14,69	$9,8 \times 10^{-2}$
16,70	$10,0 \times 10^{-2}$
20,25	$9,8 \times 10^{-2}$
24,70	$10,2 \times 10^{-2}$

Aux erreurs d'expériences près, toutes les valeurs obtenues pour k sont égales pour des pressions initiales d'alcool isopropylique différentes.



La courbe de la figure 9 et les valeurs consignées dans le tableau IV peuvent apporter une confirmation de la loi cinétique (6) qui peut s'écrire :

$$\frac{P_{al}}{v} = \frac{1}{k} P_{ac} \quad (9)$$

et pour $t = 0$

$$\frac{P_{oal}}{v_o} = \frac{1}{k} P_{oac} \quad (10)$$

Le diagramme obtenu en portant $\frac{P_{oal}}{v_o}$ en fonction de P_{oac} est une droite (figure 11).

La valeur de la constante de vitesse déduite de la pente de cette droite est de $18 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$. La différence observée entre cette valeur et celles du tableau V peut être attribuée au fait que l'équation (10) n'est pas applicable aux courbes de la figure 5 puisqu'alors $P_{oac} = 0$, alors qu'elle l'est aux courbes représentées sur la figure 8 puisque dans ce cas l'acétone est introduite dans le mélange réactionnel initial, donc P_{oac} n'est plus nulle. D'autre part il est possible que l'équilibre d'adsorption de l'isopropanol et de l'acétone ne soit pas réalisé immédiatement après l'introduction du mélange réactionnel contenant ces deux réactifs, ce qui fausserait les valeurs des vitesses initiales, et par conséquent celle de la constante de vitesse. Le fait, cependant, que la transformée linéaire (10) est bien observée indique que la loi générale exprimée par l'équation (6) s'applique à tout moment de la réaction. Elle s'applique, en particulier au temps 0, à condition de prendre la précaution d'introduire l'acétone dans le mélange initial. Ce produit de la réaction a alors pour effet d'empêcher la saturation de la surface du catalyseur par l'alcool.

La loi cinétique (6) ne rend pas compte de l'ordre nul par rapport à l'isopropanol au temps zéro. De plus la droite représentative de l'équation (8) ne passe pas par l'origine comme elle le devrait. Ces anomalies

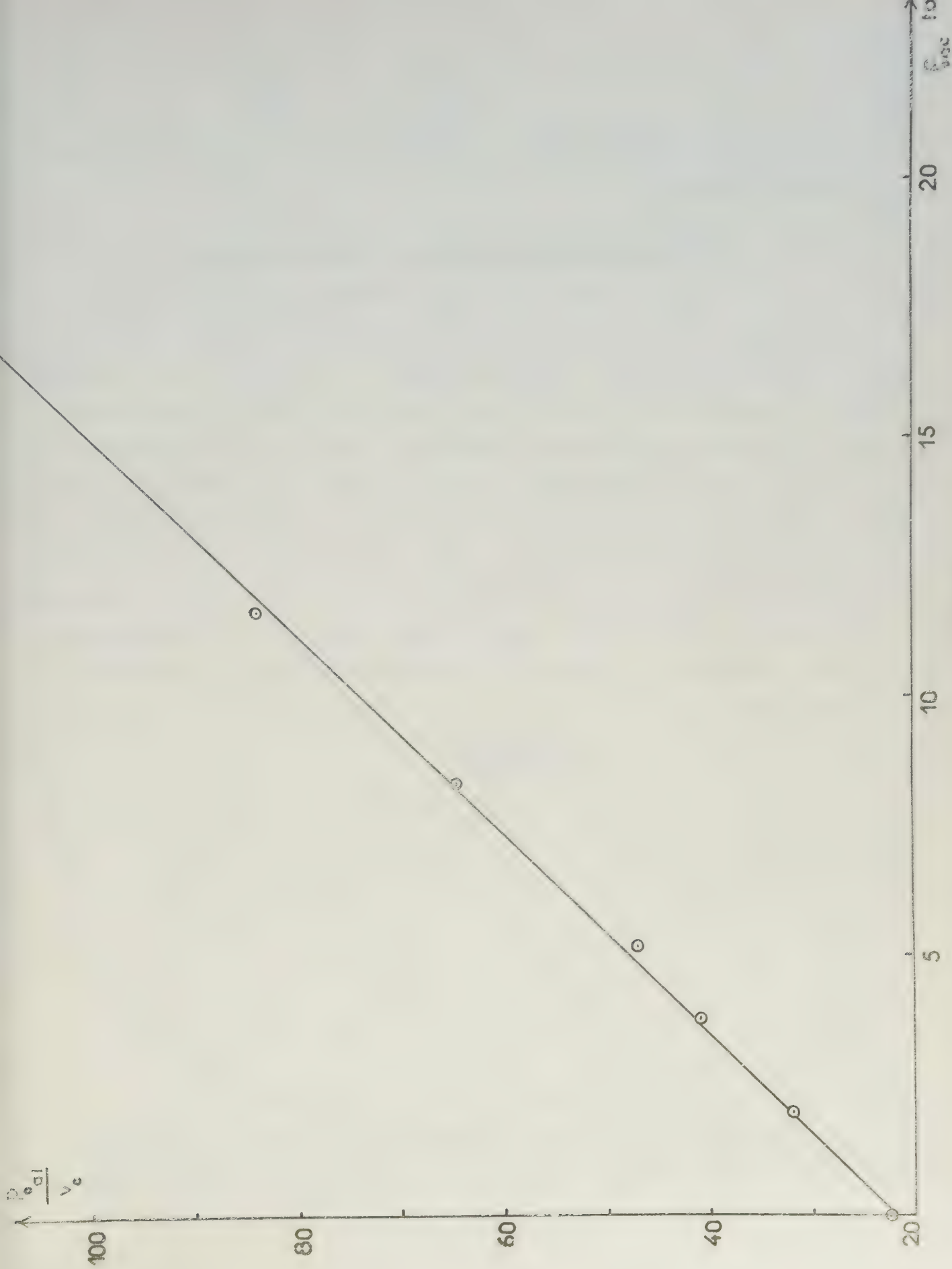


Figure 11

apparentes sont expliquées dans le paragraphe consacré à la discussion des résultats cinétiques.

5) Influence de la température. Energie d'activation

Afin de déterminer l'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol en présence d'oxyde de zinc, l'influence de la température sur la constante de vitesse k de l'équation (8) est étudiée dans l'intervalle $185^{\circ}\text{C} - 215^{\circ}\text{C}$. Les courbes de la figure 12 représentent, pour chacune des températures considérées, les variations de la pression totale en fonction du temps dans une série d'expériences. Les valeurs des constantes de vitesse données dans le tableau VI sont calculées à partir des pentes des droites de la figure 13 représentant les transformées linéaires des courbes de la figure 12, obtenues en portant $P_0 \log X - Y$ en fonction du temps selon l'équation (8). Dans ce tableau figurent aussi les valeurs des vitesses initiales de la réaction aux trois températures pour deux séries d'expériences.

Tableau VI

$T^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$P_{0\text{alcool}}$ en torr	$10^2 \times k$ en torr. mn ⁻¹	v_0 en torr. mn ⁻¹
185	458	14,70	3,7	0,37
		16,25	4,0	0,40
200	473	16,70	9,8	0,75
		15,20	10,0	0,80
215	488	18,90	22,0	1,32
		17,50	23,6	1,50

Les valeurs des constantes de vitesse aux différentes températures sont portées dans un diagramme d'Arrhénius. La valeur de l'énergie apparente d'activation est déduite de la pente de la droite obtenue (figure 14).

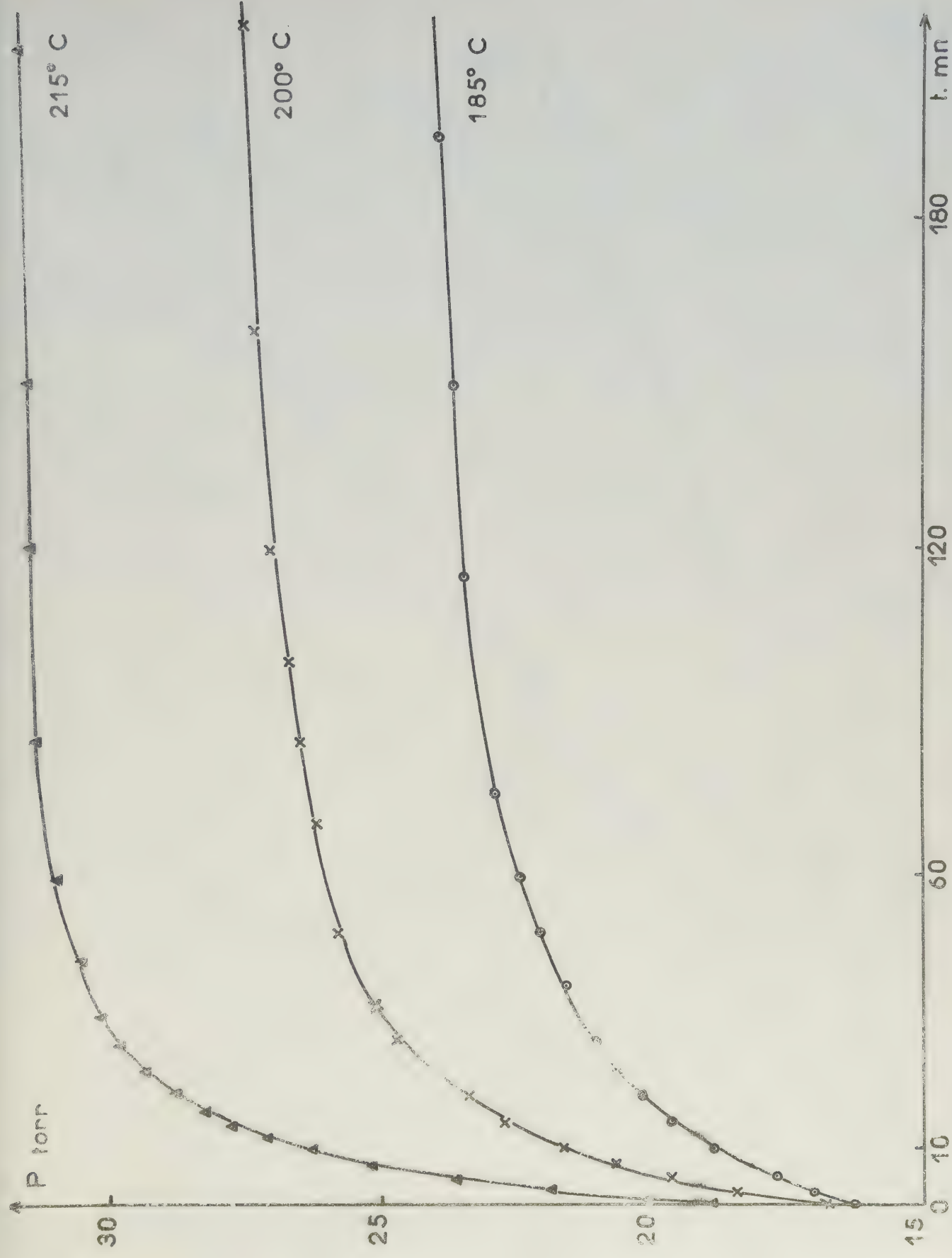


Figure 12

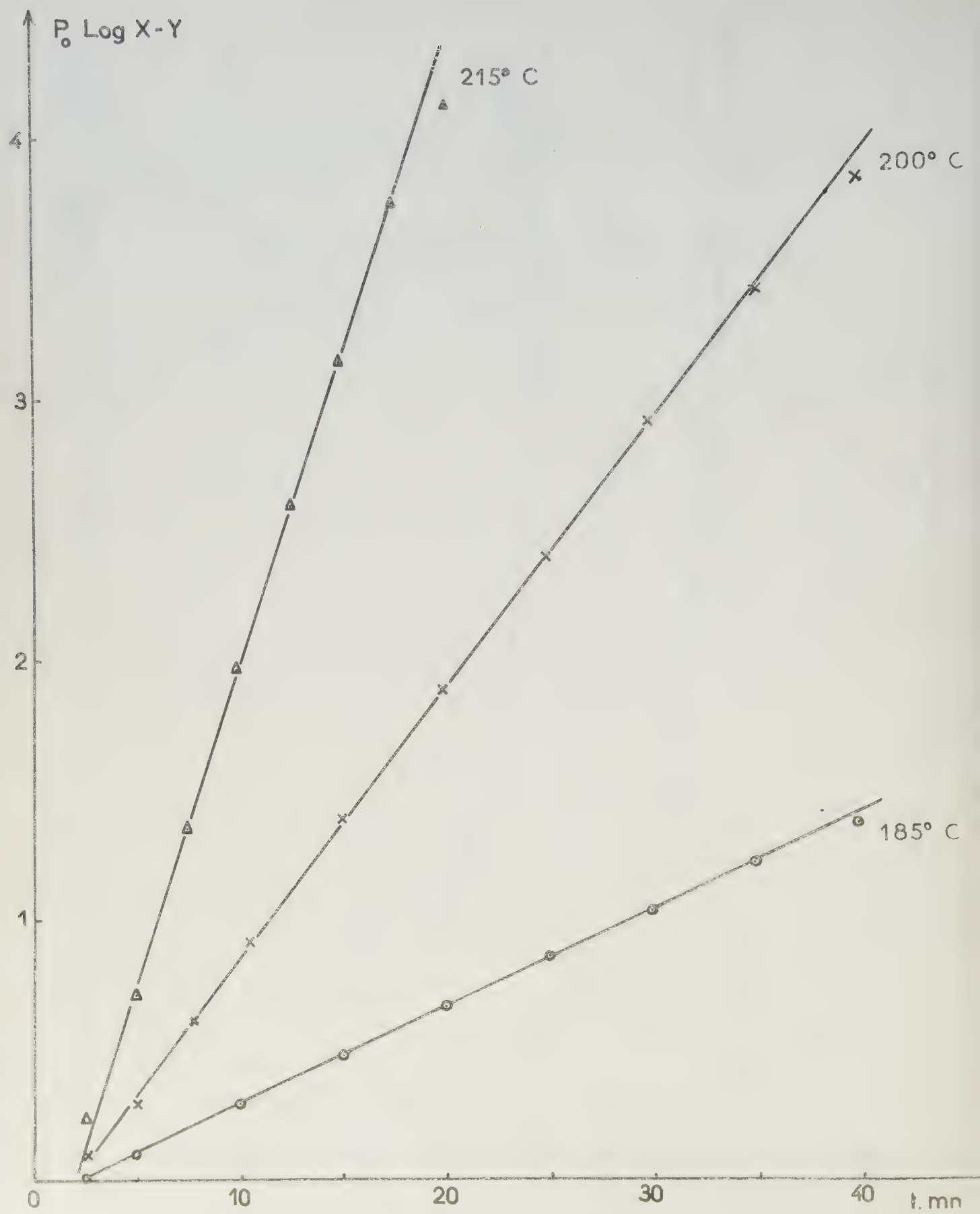


Figure 13

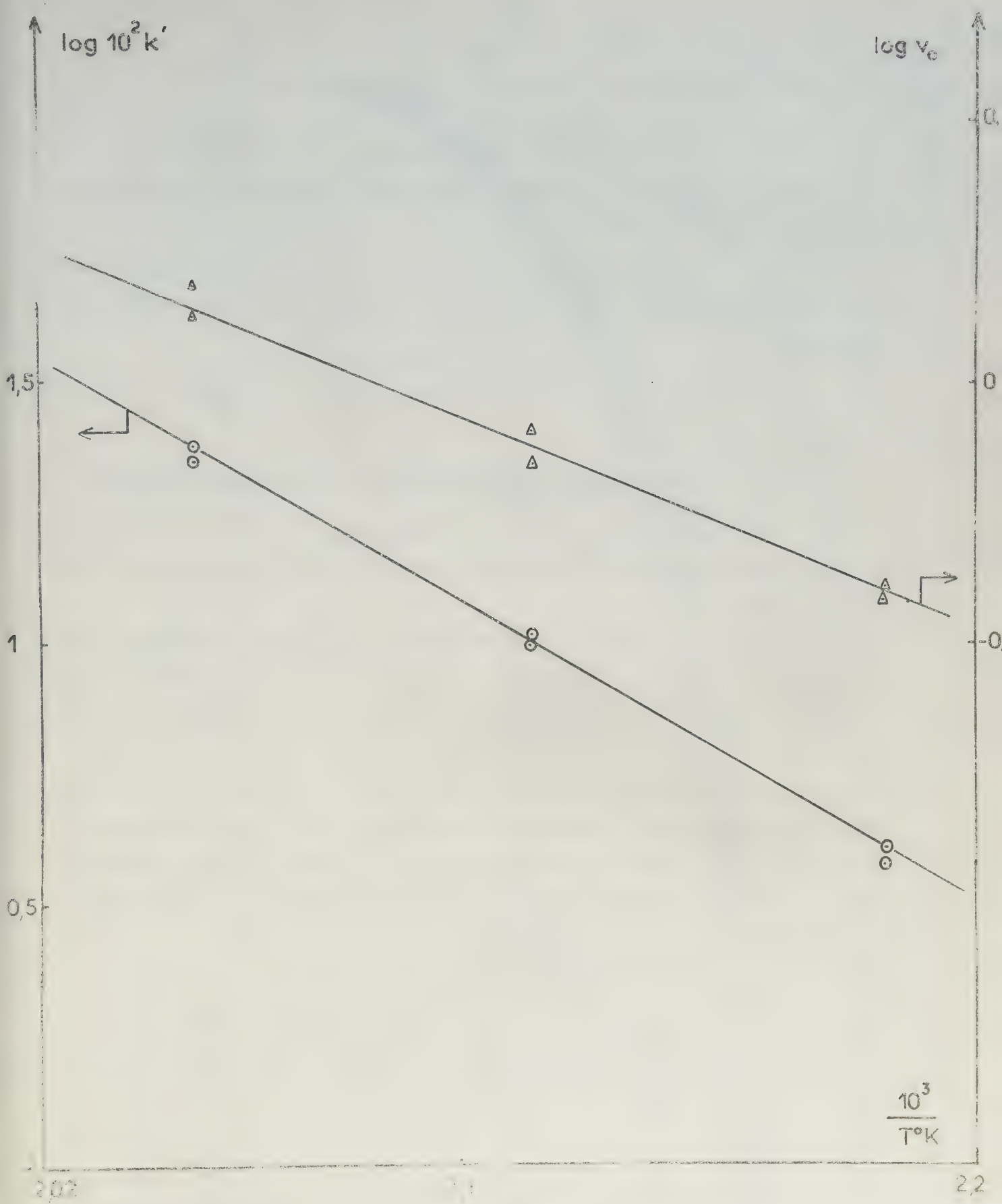


figure 14

$$E_a = 26 \pm 3 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée par de nombreux auteurs (26, 27, 39, 40).

L'énergie d'activation du début de la réaction E_i est calculée de la même façon à partir des valeurs de la vitesse initiale du tableau VI (figure 14).

$$E_i = 17 \pm 4 \text{ kcal/mole}$$

B - Réaction effectuée en présence du catalyseur régénéré

Aucun auteur, à notre connaissance, n'a étudié l'influence de la régénération du catalyseur sur la cinétique de déshydrogénation de l'alcool isopropylique.

Le catalyseur ayant servi pour une première expérience est à nouveau chauffé sous vide poussé (3×10^{-6} torr) à 300°C pendant 14 heures. La réaction est ensuite effectuée dans les mêmes conditions que sur le solide fraîchement préparé. La figure 15 montre pour une température de 200°C les variations de la pression totale P en fonction du temps, pour des régénérations successives. Toutes ces réactions suivent la loi cinétique (6) (figure 16). Le tableau VII indique les valeurs des différentes constantes de vitesse et des vitesses initiales en fonction du nombre de régénérations du catalyseur.

Tableau VII

Catalyseur	$10^2 \times k$ torr.mn ⁻¹	v_0 torr.mn ⁻¹
Catalyseur frais	10,0	0,75
Catalyseur régénéré 1 fois	2,4	0,42
Catalyseur régénéré 2 fois	2,2	0,40
Catalyseur régénéré 3 fois	2,1	0,38

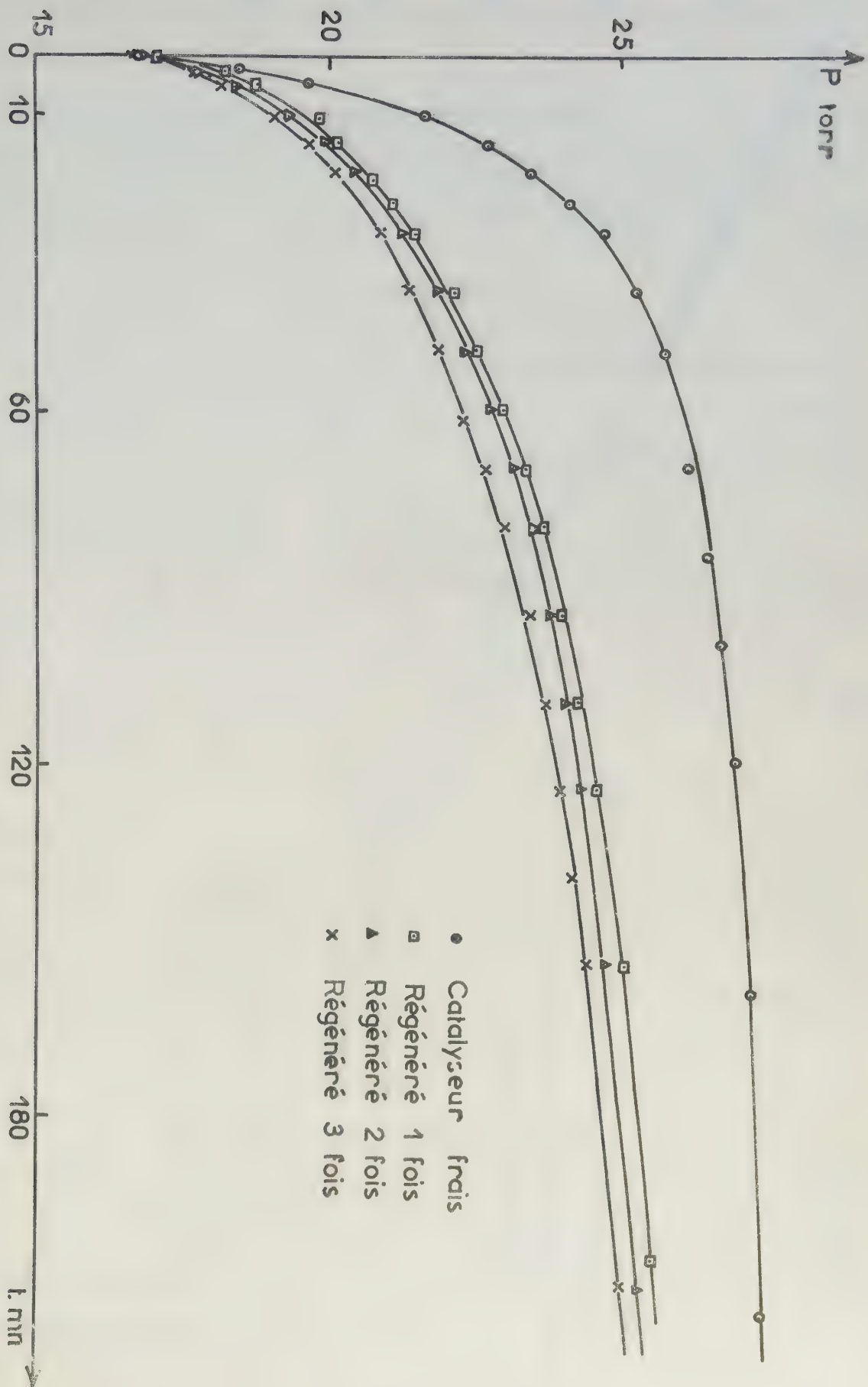


Figure 15

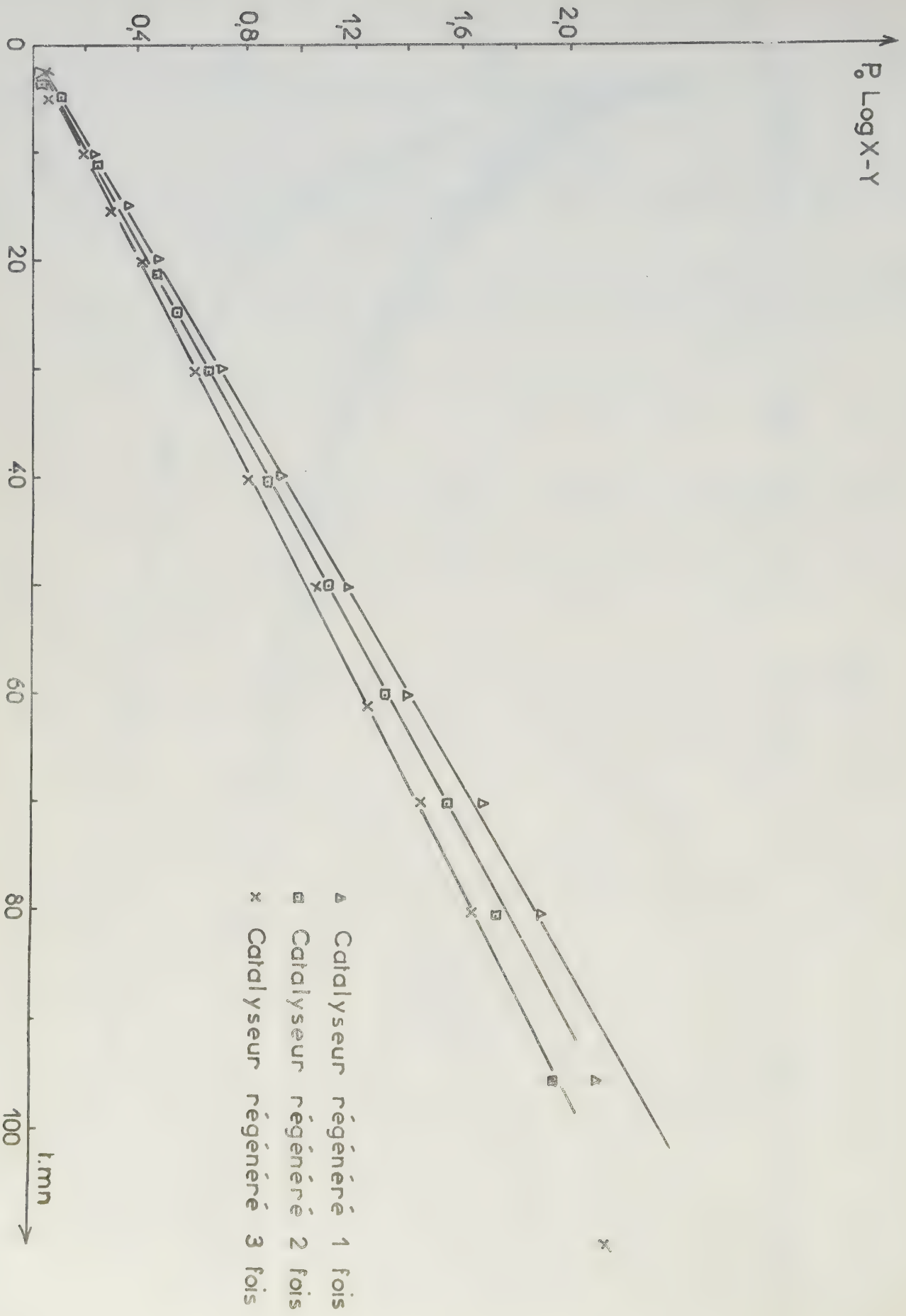


Figure 16

L'activité catalytique de l'oxyde de zinc décroît après la première réaction. La valeur de la constante de vitesse de la déshydrogénation effectuée sur le catalyseur régénéré une fois est quatre fois plus faible que celle obtenue pour la réaction effectuée sur le catalyseur frais. Pour les régénérations suivantes k et v_0 ne décroissent que très peu.

Il est probable que toutes les molécules d'acétone formées au cours de la première réaction ne sont pas désorbées par la régénération, et qu'il en reste une certaine quantité fixée sur les sites actifs. Il s'adsorbe ainsi moins d'alcool isopropylique sur le catalyseur régénéré puisque la surface active a diminué, donc la vitesse de la réaction et le taux final de transformation sont moins élevés mais la loi cinétique est conservée.

La quantité d'acétone adsorbée sur les catalyseurs régénérés 2 et 3 fois doit être sensiblement la même que celle qui restait fixée sur le catalyseur régénéré une fois. Comme le montrent les valeurs indiquées dans le tableau VII la vitesse initiale et la constante de vitesse restent sensiblement constantes, pour les autres régénérations.

Si après trois régénérations à 300°C, l'oxyde de zinc est chauffé à 350°C sous vide poussé (3×10^{-6} torr) pendant 14 heures, son activité catalytique augmente. La constante de vitesse k passe de $2,1 \times 10^{-2}$ torr.mn⁻¹ (dernière valeur du tableau VII) à $3,8 \times 10^{-2}$ torr.mn⁻¹. Cette expérience confirme l'hypothèse émise précédemment. La quantité d'acétone désorbée à 350°C doit être plus importante qu'à 300°C, les sites d'adsorption de l'isopropanol sont donc plus nombreux et la vitesse de la réaction augmente.

C - Interprétation des résultats cinétiques

1) Mécanismes réactionnels

Les différents mécanismes réactionnels possibles pour la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique peuvent se diviser en deux groupes généraux :

- les mécanismes dans lesquels n'intervient qu'un seul type de sites actifs sur lesquels s'adsorbent l'alcool isopropylique et l'acétone.

- les mécanismes dans lesquels interviennent deux types de centres actifs.

Puisque l'hydrogène ne semble jouer aucun rôle dans la cinétique de déshydrogénation de l'alcool isopropylique, nous avons supposé qu'il ne s'adsorbait pas ou que sa désorption était rapide et ne pouvait constituer l'étape à vitesse déterminante. De même, le cas où l'alcool et l'acétone s'adsorbent sur des sites différents n'a pas été envisagé car, l'acétone inhibant la réaction, il est probable que ces deux produits ont des sites d'adsorption communs.

Les équations cinétiques correspondant aux différents mécanismes possibles ont été calculées en désignant par p_{al} , p_{ac} , p_{H_2} les pressions partielles au temps t de l'isopropanol, de l'acétone et de l'hydrogène, par K_1 et K_3 les constantes de l'équilibre d'adsorption de l'isopropanol et de l'acétone, par K_2 la constante d'équilibre de la décomposition de l'isopropanol en phase adsorbée, par k' la constante de vitesse de la réaction globale, et enfin par N et N' le nombre total par unité de surface des centres actifs S et S' .

a) L'isopropanol et l'acétone s'adsorbent sur un seul site

Si ce site est désigné par S , le schéma réactionnel peut s'écrire :



Puisqu'il n'intervient qu'un site, l'hydrogène qui se forme au

cours de la réaction (12) doit être considéré comme étant à l'état gazeux.

Chacune de ces trois étapes peut déterminer la vitesse de la réaction. Les équations cinétiques se rapportant à chacun de ces cas sont indiquées dans le tableau VIII .

Tableau VIII

	Etape déterminante	Equation cinétique
M_1	Adsorption de l'isopropanol (11)	$v = \frac{k' N p_{al}}{1 + \frac{K_3}{K_2} p_{H_2} \times p_{ac} + K_3 p_{ac}}$
M_2	Décomposition de l'isopropanol adsorbé (12)	$v = \frac{k' K_1 N p_{al}}{1 + K_1 p_{al} + K_3 p_{ac}}$
M_3	Désorption de l'acétone (13)	$v = \frac{k' K_1 K_2 N p_{al}}{p_{H_2} (1 + K_1 p_{al} + K_1 K_2 \frac{p_{al}}{p_{H_2}})}$

Un exemple d'établissement de l'équation cinétique portée dans la deuxième colonne est donné ci-après. Il concerne le mécanisme M_2 . Soient K_1 et K_3 les constantes des équilibres (11) et (13) :

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{(ads)}}{p_{al} \times [S]} \quad K_3 = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3]_{(ads)}}{p_{ac} \times [S]}$$

où $[S]$ est la concentration en sites S encore libres.

Le nombre total N de sites S par unité de surface est :

$$N = [S] + [\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{(ads)} + [\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3]_{(ads)}$$

Si l'équation (12) est l'étape à vitesse déterminante, il est possible d'écrire :

$$v = k' [\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{(ads)} = k' K_1 \cdot [S] p_{al}$$

Or :

$$[S] = \frac{N}{1 + K_1 p_{al} + K_3 p_{ac}}$$

Il vient donc :

$$v = \frac{k' K_1 N p_{al}}{1 + K_1 p_{al} + K_3 p_{ac}} \quad (14)$$

Parmi les trois cas possibles M_1 , M_2 , et M_3 , il faut éliminer ceux dont l'équation cinétique n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Le mécanisme M_1 est à rejeter car il ne rend pas compte de l'ordre zéro initial par rapport à l'isopropanol. De même le mécanisme M_3 ne convient pas puisque la pression d'hydrogène intervient au dénominateur de l'équation cinétique correspondante, alors qu'une augmentation de p_{H_2} ne provoque pas une diminution de la vitesse réactionnelle.

Dans le cas du mécanisme M_2 , l'équation cinétique est :

$$v = - \frac{d p_{al}}{dt} = \frac{k' K_1 N p_{al}}{1 + K_1 p_{al} + K_3 p_{ac}} \quad (14)$$

A l'instant $t = 0$, l'isopropanol recouvre entièrement la surface et la pression d'acétone est négligeable. Il est donc possible de supposer :

$$1 + K_3 p_{ac} \ll K_1 p_{al}$$

et l'équation (14) devient :

$$v = k' N \quad (15)$$

ce qui explique l'ordre zéro au début de la réaction.

Lorsque la déshydrogénation se poursuit, l'acétone engendrée est fortement adsorbée, et $1 + K_1 p_{al} \ll K_3 p_{ac}$. L'équation (14) devient alors :

$$v = \frac{k' K_1 N}{K_3} \times \frac{p_{al}}{p_{ac}} \quad (16)$$

Cette équation est identique à l'équation (6) avec :

$$k = \frac{k' K_1 N}{K_3} \quad (17)$$

L'équation cinétique (14), représentative du mécanisme M_2 , explique les raisons pour lesquelles la droite représentative des transformées linéaires (figure 10), d'après l'équation (6) des courbes $P = f(t)$ de la figure 5, ne passe pas par l'origine. En effet au début de la réaction $K_1 p_{al}$ ne doit pas être négligeable devant $K_3 p_{ac}$. Par contre il est toujours possible de supposer que $1 \ll K_1 p_{al} + K_3 p_{ac}$ puisque l'alcool isopropylique et l'acétone recouvrent entièrement la surface. Il faut donc considérer :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k' K_1 N p_{al}}{K_1 p_{al} + K_3 p_{ac}} \quad (18)$$

au lieu de :

$$\frac{dP}{dt} = k \frac{p_{al}}{p_{ac}} \quad (6)$$

L'équation (18) donne par intégration :

$$k''t = P_o \text{ Log } \frac{P_o}{2 P_o - P} - \left(1 - \frac{K_1}{K_3}\right) (P - P_o) \quad (19)$$

ou

$$k''t = P_o \text{ Log } X - \alpha Y \quad (20)$$

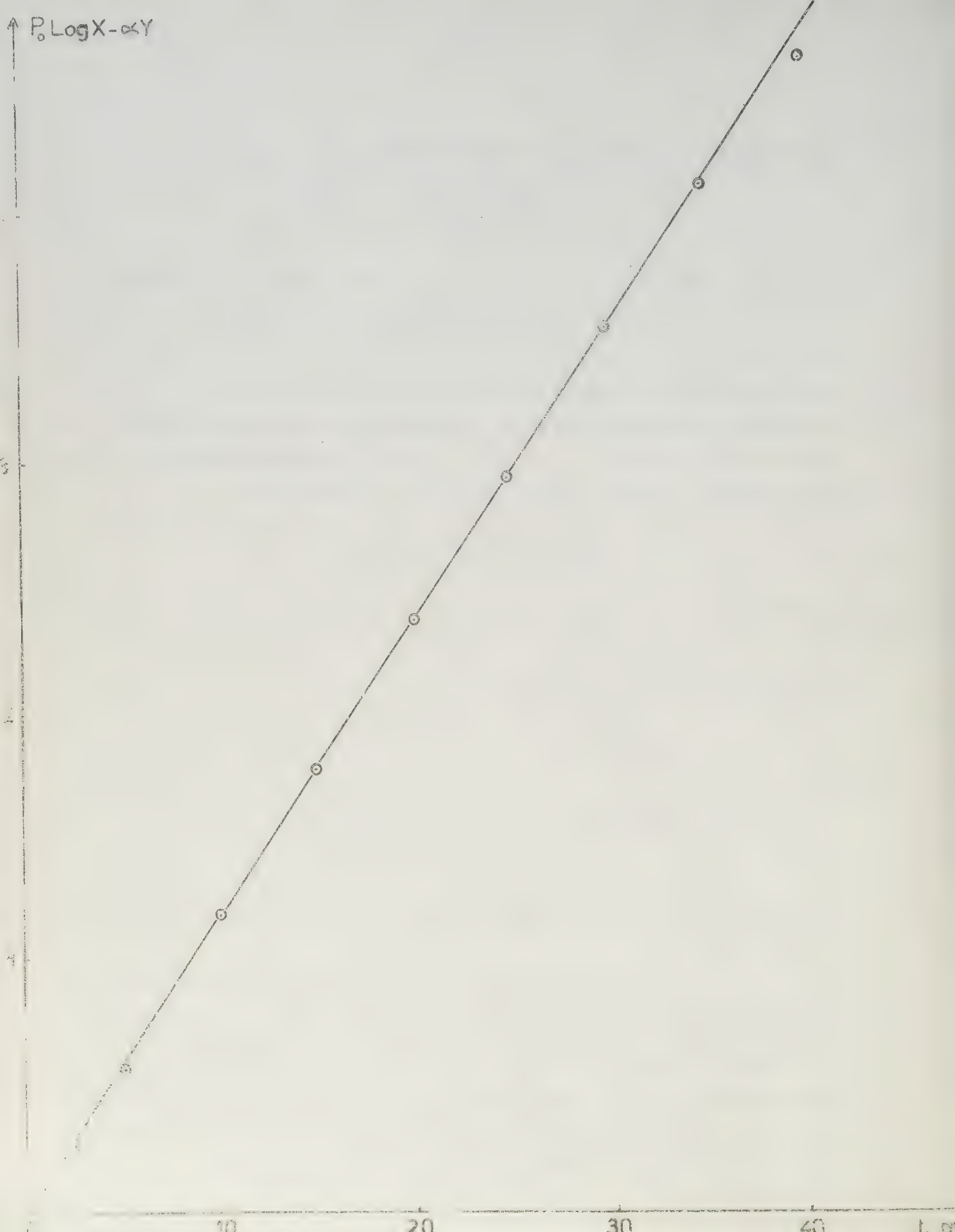
avec

$$\alpha = 1 - \frac{K_1}{K_3} \quad (21)$$

L'équation (20) est vérifiée dès le début de la réaction pour $\alpha = 0,9$ (figure 17).

Dans le cas des catalyseurs régénérés, le nombre total de sites N doit être diminué du nombre de ceux occupés par les molécules d'acétone non désorbées. Dans les équations (15) et (16), N doit être remplacé par $N' < N$. La vitesse initiale et la constante de vitesse diminuent donc sans que la forme générale de l'équation cinétique (14) soit modifiée.

Ainsi le mécanisme dans lequel l'isopropanol et l'acétone

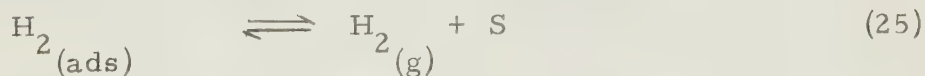


s'adsorbent sur un seul site, et dans lequel la décomposition de l'alcool adsorbé est considérée comme l'étape à vitesse déterminante semble expliquer tous les résultats cinétiques obtenus.

b) L'isopropanol et l'acétone s'adsorbent sur deux sites de même type

Si l'alcool isopropylique et l'acétone s'adsorbent chacun sur deux sites S, il est possible de considérer ces deux sites comme un seul site S'. Les équations cinétiques correspondant aux différents cas possibles sont donc identiques à celles du paragraphe a). Donc le mécanisme, appelé M₄, correspondant à l'adsorption de l'isopropanol et de l'acétone sur deux sites de même type, et dans lequel la décomposition de l'alcool adsorbé détermine la vitesse de la réaction globale, explique aussi tous les résultats cinétiques expérimentaux. Son équation cinétique représentative est analogue à l'expression M₂.

c) L'isopropanol s'adsorbe sur deux sites S et l'acétone sur un site S



Le tableau IX indique les équations cinétiques correspondant à l'étape déterminante choisie. K₄ est la constante de l'équilibre (25).

Tableau IX

	Etape déterminante	Equation cinétique
M_5	Adsorption de l'isopropanol (22)	$v = \frac{k' N p_{al}}{1 + K_3 p_{ac} + K_4 p_{H_2} + \frac{K_3 K_4}{K_2} p_{ac} p_{H_2}}$
M_6	Décomposition de l'isopropanol adsorbé (23)	$v = \frac{k' K_1 N^2 p_{al}}{(1 + K_1 p_{al} + K_3 p_{ac} + K_4 p_{H_2})^2}$
M_7	Désorption de l'acétone (24)	$v = \frac{k' K_1 K_2 N p_{al}}{K_4 p_{H_2} + K_1 K_4 p_{H_2} p_{al} + K_4^2 p_{H_2}^2 + K_1 K_2 p_{al}}$

Les expressions M_5 et M_6 ne rendent pas compte de l'ordre nul par rapport à l'alcool au temps zéro, et l'équation cinétique M_7 fait intervenir p_{H_2} au dénominateur. Mais comme aucune diminution de la vitesse n'a été observée lorsque p_{H_2} augmente, cette expression doit être rejetée tout comme l'avait été l'expression équivalente M_3 .

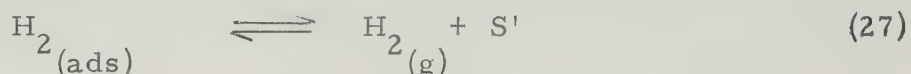
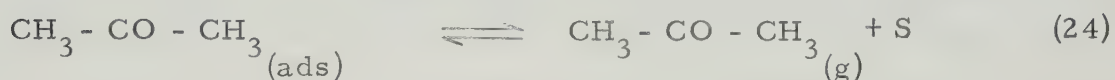
Aucune de ces équations ne traduit donc les résultats obtenus. Les travaux de GARCIA DE LA BANDA et coll.⁽²⁷⁾ qui vérifient l'équation cinétique du mécanisme M_6 ne semblent ainsi pas confirmés.

d) L'isopropanol ainsi que l'acétone s'adsorbent sur deux sites différents S et S'

Ce cas est identique aux cas des par. a) et b) puisque le couple de sites SS' peut être considéré comme un site unique S'' . Un tel mécanisme n'est donc possible que si l'étape à vitesse déterminante est constituée par la décomposition de l'alcool isopropylique en phase adsorbée. Ce mécanisme est appelé M_8 et son équation cinétique représentative est équi-

valente à l'expression M_2 .

e) L'isopropanol s'adsorbe sur deux sites S et S', et l'acétone sur un site S



Les équations cinétiques correspondant à l'étape déterminante choisie sont consignées dans le tableau X

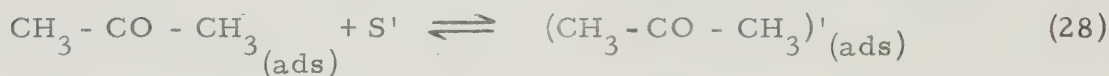
Tableau X

	Etape déterminante	Equation cinétique
M_9	Adsorption de l'isopropanol (11)	$v = \frac{k' N p_{al}}{1 + K_3 p_{ac} + \frac{K_1 K_2}{K_3} p_{ac} p_{H_2}}$
M_{10}	Décomposition de l'isopropanol adsorbé (26)	$v = \frac{k' K_1 N N' p_{al}}{(1 + K_1 p_{al} + K_3 p_{ac})(1 + K_4 p_{H_2})}$
M_{11}	Désorption de l'acétone (24)	$v = \frac{k' K_1 K_2 K_4 p_{al}}{p_{H_2} (1 + K_1 p_{al} + K_2 K_4 p_{al}/p_{H_2})}$

Pour les mêmes raisons que précédemment seul le mécanisme M_{10} rend compte des résultats expérimentaux obtenus, à condition de supposer que l'hydrogène s'adsorbe faiblement sur ses sites propres .

Alors $K_4 p_{H_2} \ll 1$ et l'équation cinétique obtenue est identique à l'équation (14) représentative du mécanisme M_2 .

f) L'isopropanol s'adsorbe sur un site S et l'acétone sur deux sites S et S'



Seul est à considérer le cas où la réaction (28) est l'étape à vitesse déterminante, car sinon les équations cinétiques sont de la même forme que celles du paragraphe a) (M_1 , M_2 , M_3).

Si l'étape (28) détermine la vitesse de la réaction, l'expression cinétique est :

$$v = \frac{k' K_1 K_2 N N' p_{al}}{p_{H_2} + K_1 p_{al} p_{H_2} + K_1 K_2 p_{al} + K_4 p_{ac} \times p_{H_2}}$$

qui ne convient pas car p_{H_2} intervient au dénominateur sans possibilité de simplification. Donc seul le cas où l'étape (12) détermine la vitesse de la réaction (mécanisme M_{12} analogue à M_2) rend de nouveau compte des résultats cinétiques obtenus. Si K_5 est la constante d'équilibre de la réaction (28), l'équation cinétique est :

$$v = \frac{k' K_1 N p_{al}}{1 + K_1 p_{al} + \frac{K_3}{K_5} p_{ac}} \quad (30)$$

Elle est de la même forme que l'équation (14) représentative du mécanisme M_2 .

Les mêmes résultats sont obtenus si l'on considère l'adsorption de l'isopropanol sur un site S et de l'acétone sur deux sites S .

g) Conclusions

Quels que soient les sites d'adsorption considérés, les résultats cinétiques obtenus ne sont expliqués que si l'étape à vitesse déterminante est la déshydrogénation de l'isopropanol en phase adsorbée, conduisant à l'acétone adsorbée. Ceci est en accord avec les données cinétiques présentées dans ce travail et les mécanismes proposés antérieurement pour la déshydrogénation des alcools ^(27, 31, 39, 41) et des hydrocarbures ^(42, 43) ainsi que pour la déshydratation des alcools ⁽⁴⁴⁾.

Cependant d'autres auteurs aboutissent à des résultats différents. WOLKENSTEIN ⁽⁴⁵⁾ suggère notamment que la vitesse de la réaction est déterminée par l'adsorption de l'isopropanol, ce qui est en contradiction avec l'ordre zéro initial par rapport à ce réactif enregistré dans ce travail. D'autres études sur la déshydrogénation des alcools ^(35, 46, 47, 48) ou sur leur déshydratation ⁽³⁴⁾ conduisent à considérer la désorption des produits de la réaction comme l'étape déterminante. Dans ce cas les équations cinétiques obtenues sont en désaccord avec l'équation expérimentale (6), car elles font toutes intervenir p_{H_2} au dénominateur. Or il a été montré que l'augmentation de la pression d'hydrogène dans l'enceinte réactionnelle ne produisait pas une diminution de la vitesse de la réaction.

Les résultats cinétiques ont permis de réduire le nombre des modes d'adsorption de l'alcool isopropylique et de l'acétone. Cependant plusieurs cas sont encore possibles :

- l'isopropanol et l'acétone s'adsorbent chacun sur un site S , ou chacun sur deux sites S (paragraphes a) et b)).
- l'isopropanol et l'acétone s'adsorbent chacun sur deux sites différents S et S' (paragraphe d)).

- L'isopropanol s'adsorbe sur deux sites différents S et S' et l'acétone sur un site S (par. e)).

- L'isopropanol s'adsorbe sur un site S et l'acétone sur deux sites S ou deux sites S et S' (par. f)).

L'hypothèse de l'adsorption de l'isopropanol sur deux sites S et de l'acétone sur un site S ne semble pas devoir être retenue (par. c)).

La littérature ne donne que peu d'indications sur les centres d'adsorption de l'alcool isopropylique et de l'acétone. WOLKENSTEIN ⁽⁴⁹⁾ et WICKE ⁽⁵⁰⁾ montrent que deux sites sont nécessaires pour l'adsorption des alcools, ce qui est vérifié par GARCIA DE LA BANDA ⁽³⁸⁾ qui précise qu'ils doivent être du même type. Par contre BALANDIN ⁽³⁹⁾ ne prévoit qu'un site pour l'adsorption de l'alcool et de l'acétone. D'autres auteurs ⁽⁴⁸⁾ pensent que l'acétone peut s'adsorber sur deux sites, mais ne précisent pas s'ils doivent être distincts ou non.

D'autres expériences sont donc nécessaires afin de réduire le nombre des cas possibles cités plus haut. Dans ce but des mesures de conductivité électrique de l'oxyde de zinc en présence des partenaires de la réaction, et des modifications des propriétés électriques et de la structure électronique du catalyseur ont été effectuées.

2) Energie d'activation

L'énergie apparente d'activation est déterminée à partir des valeurs de la constante de vitesse k indiquées dans le tableau IV . Or , cette constante de vitesse contient k', K₁, et K₃ .

$$k = \frac{k' K_1 N}{K_3} \quad (17)$$

K₁ est la constante d'équilibre d'adsorption de l'isopropanol et K₃ celle de l'équilibre d'adsorption de l'acétone, alors que k' est la constante de vitesse

de l'étape la plus lente.

Par conséquent l'énergie apparente d'activation est égale à l'énergie d'activation réelle E , diminuée de la chaleur d'adsorption de l'alcool isopropylique Q_{al} et augmentée de la chaleur d'adsorption de l'acétone Q_{ac} . D'où l'expression suivante :

$$E_a = E - Q_{al} + Q_{ac} \quad (31)$$

La valeur de E peut être assimilée avec une bonne approximation à l'énergie d'activation du début de la réaction E_i puisque l'alcool isopropylique recouvre entièrement la surface et que la vitesse est constante et égale à $k'N$ d'après l'équation (15).

En remplaçant E_a et E par leurs valeurs respectives, 26 et 17 kcalories, l'équation (31) donne alors :

$$Q_{ac} - Q_{al} = 9 \text{ kcal/mole}$$

Cet ordre de grandeur paraît raisonnable s'il est tenu compte du fait que l'acétone s'adsorbe plus que l'isopropanol puisqu'elle inhibe la réaction, et que le rapport $\frac{K_1}{K_3}$ a été trouvé égal à 0,1 (équation (21) et figure 17).

IV - ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

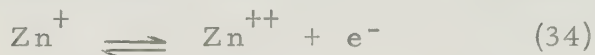
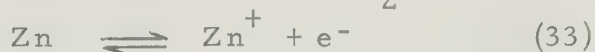
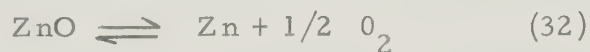
A - Résultats expérimentaux

Les échanges électroniques, qui peuvent se produire au cours de l'adsorption entre le catalyseur et les gaz, se traduisent par des variations de la conductivité électrique. L'étude de ces variations au cours du processus d'adsorption de l'acétone et de l'hydrogène et au cours de la déshydrogénation peut fournir quelques indications sur les mécanismes électroniques intervenant dans la réaction.

Les mesures de conductivité électrique sont effectuées dans une cellule mise au point par ARGHIROPOULOS ⁽²⁰⁾. La poudre d'oxyde de zinc est disposée entre des électrodes en platine qui exercent sur elle une pression constante de 1 kg/cm^2 .

1) Conductivité de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc chauffé sous vide est un semi-conducteur du type n ^(20,51). Les porteurs de courant sont des électrons quasi-libres. Le chauffage sous vide poussé provoque la dissociation de l'oxyde de l'ionisation des atomes de zinc formés:



Aux températures utilisées dans ce travail, la double ionisation des atomes de zinc est faible par rapport à l'ionisation simple et peut être négligée ⁽²⁰⁾.

Jusqu'à 400°C environ, les atomes de zinc plus ou moins ionisés se placent vraisemblablement en position interstitielle ⁽¹⁵⁾.

L'oxyde de zinc, préparé par décomposition de Zn(OH)_2 à 120°C sous une pression de 3×10^{-6} torr, présente après chauffage sous vide poussé à 300°C une conductivité σ de $7,7 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Si la température est alors abaissée jusqu'à 200°C (température de la réaction), la conductivité diminue jusqu'à $5,6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) Conductivité de l'oxyde de zinc en présence d'hydrogène à 200°C

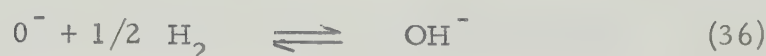
L'établissement d'une pression d'hydrogène de 15 torr sur de l'oxyde de zinc chauffé à 300°C sous vide, provoque à 200°C une augmentation de la conductivité électrique qui passe de $5,6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à

$8,7 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et se stabilise à cette valeur.

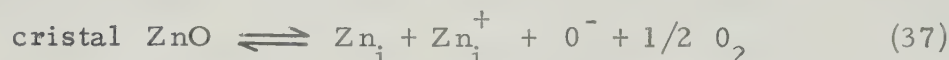
Ce résultat est obtenu par de nombreux auteurs ^(20,52). Les théories s'accordent pour admettre, à cette température, deux types de sites pour l'adsorption de l'hydrogène ⁽⁵³⁾. D'une part, ce gaz forme le complexe covalent $(\text{Zn} - \text{H})^+$ par la réaction équilibrée :



et d'autre part il s'adsorbe sur un deuxième type de sites constitué par les ions O^- :



Ces ions O^- proviennent de l'équilibre de dissociation de l'oxyde de zinc,



ce qui revient à dire que dans le réseau ionique de l'oxyde de zinc, les ions O^{--} et Zn^{++} perdent ou gagnent progressivement leurs électrons :



L'adsorption sur les ions Zn^+ déplace l'équilibre d'ionisation (33) dans le sens de l'apparition des électrons libres, alors que l'adsorption sur les ions O^- a un effet opposé. En effet, le blocage de ces sites déplace l'équilibre (37) vers la droite en produisant des quantités égales de Zn_i et Zn_i^+ . Comme la constante d'équilibre de l'équation (33) est :

$$K_{33} = \frac{[\text{Zn}_i^+][\bar{e}]}{[\text{Zn}_i]} \quad (38)$$

et qu'aux températures modérées $[\text{Zn}_i] > [\text{Zn}_i^+]$, toute augmentation de $[\text{Zn}_i]$ et $[\text{Zn}_i^+]$ dans les mêmes proportions se traduit par une diminution de $[\bar{e}]$, puisque K_{33} est une constante, donc par une diminution de la conductivité.

L'augmentation de la conductivité provoquée par l'adsorption d'hydrogène doit donc provenir de l'occupation plus importante des ions Zn^+

qui masque l'adsorption sur les ions $O^{\cdot -}$. Il faut d'ailleurs noter que la variation de la conductivité est relativement faible. L'adsorption sous forme ionique



entraînerait une variation beaucoup plus importante de la conductivité et la liaison ionique étant plus forte que la liaison covalente, l'hydrogène adsorbé aurait joué un rôle inhibiteur, ce qui n'est pas constaté dans ces expériences.

3) Conductivité de l'oxyde de zinc en présence d'acétone à 200°C

Un échantillon d'oxyde de zinc est chauffé à 300°C sous vide poussé (3×10^{-6} torr), puis la température est ramenée à 200°C. L'introduction de vapeurs d'acétone dans la cellule de conductivité provoque une augmentation de σ qui passe de $5,6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $8,6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ en moins de cinq minutes.

Cette variation est du même ordre de grandeur que celle observée pour l'adsorption de l'hydrogène. Il est donc peu probable que l'adsorption d'acétone soit ionique. La variation observée doit être due, comme dans le cas de l'hydrogène, au déplacement d'équilibres secondaires d'ionisation, et il est possible de supposer que l'acétone s'adsorbe soit sur les Zn_i^+ , ce qui provoquerait le déplacement de l'équilibre (33) vers la droite donc une augmentation de la conductivité, soit sur les ions Zn_i^+ et $O^{\cdot -}$, l'adsorption sur les Zn_i^+ masquant le blocage des ions $O^{\cdot -}$.

Cette augmentation de la conductivité électrique de l'oxyde de zinc mis en présence de vapeurs d'acétone a été souvent observée (35, 47, 54), mais la variation est beaucoup plus importante (quelques puissances de 10), ce qui a conduit à envisager une adsorption ionique de ce produit :



Cette différence avec nos travaux provient du fait que l'oxyde de zinc des auteurs cités dans les références précédentes est chauffé initialement en

présence d'oxygène, ce qui modifie complètement les résultats de conductivité électrique, comme le montrent les expériences décrites dans le chapitre III.

4) Conductivité électrique de l'oxyde de zinc en présence d'isopropanol et au cours de la réaction

La décomposition de l'hydroxyde de zinc à 120°C sous une pression de 3×10^{-6} torr est effectuée dans la cellule de conductivité, ainsi que le traitement activant à 300°C. Du fait du tassement de la poudre entre les électrodes et de la faible surface extérieure que présente le catalyseur au contact du réactif, comme de l'absence de la pompe à circulation, la réaction est ralentie ce qui permet de suivre plus facilement les variations initiales de la conductivité en présence du réactif pratiquement non décomposé. La pression initiale d'isopropanol est de 12 torr et la température est maintenue à 200°C.

Dès l'introduction des vapeurs d'alcool isopropylique, la conductivité décroît très rapidement de $5,6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $2,5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, puis elle croît lentement jusqu'à $8,1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ où elle reste pratiquement constante (figure 18). La vitesse de la réaction est faible car au bout d'une heure le taux de transformation de l'isopropanol est d'environ 20 %. La diminution de la conductivité observée au début de la réaction est vraisemblablement provoquée par l'adsorption de l'alcool isopropylique. Afin de vérifier cette hypothèse, l'alcool est introduit à température ambiante sur un échantillon de ZnO chauffé au préalable à 300°C sous vide poussé. La conductivité décroît de $3,4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $1,4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Comme à la température ambiante il n'y a formation ni d'acétone ni d'hydrogène, la diminution de σ est due à l'adsorption de l'alcool isopropylique.

Ce résultat est en contradiction avec ceux de tous les auteurs ayant étudié la conductivité de l'oxyde de zinc lors de la déshydrogénation de l'isopropanol (^{37, 47, 54}). Seuls KEIER et al. (⁴⁹), étudiant la déshydratation

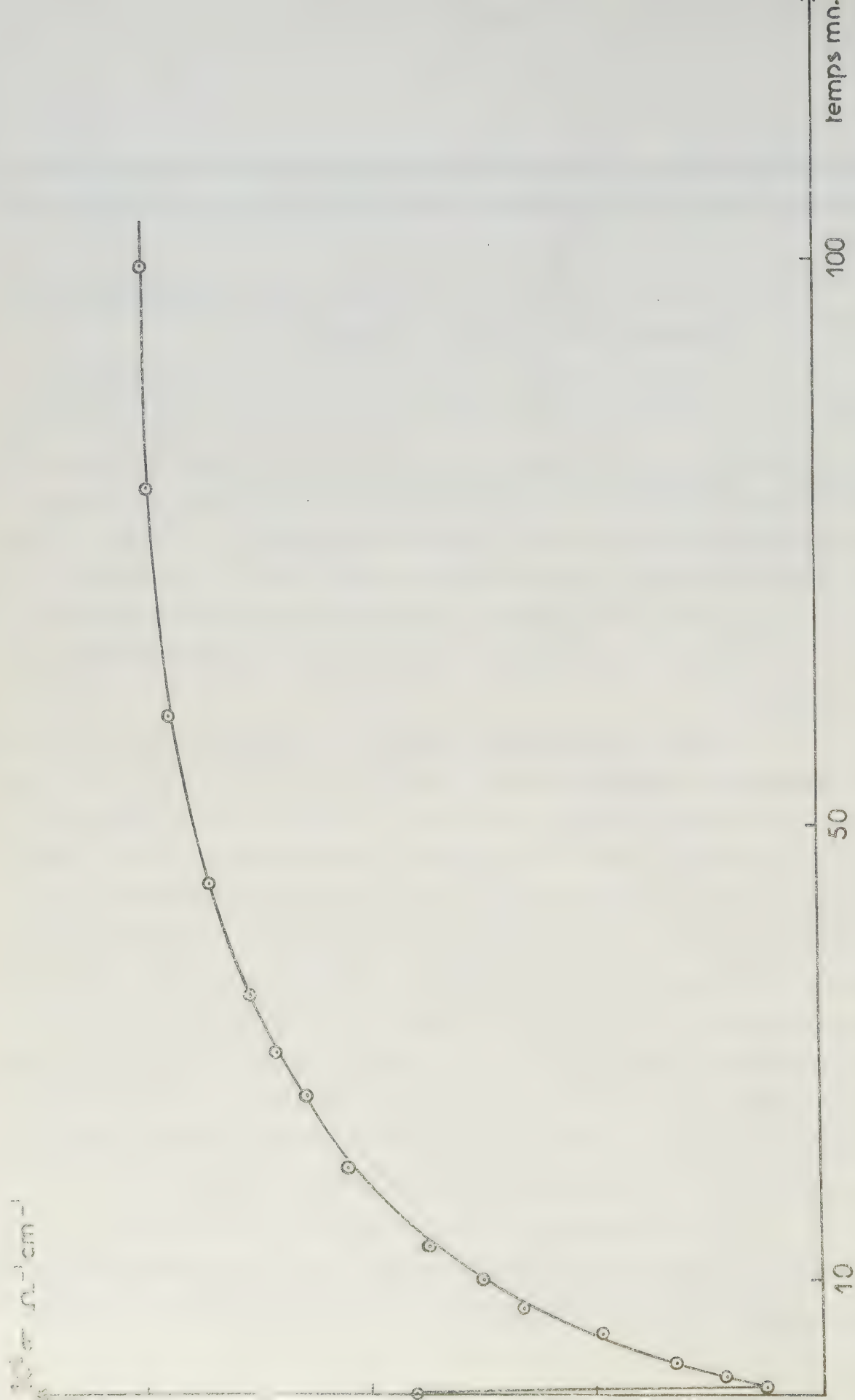


Figure 18

de cet alcool en présence de TiO_2 , qui dans leurs conditions de travail est un semi-conducteur du type n, observent une diminution de la conductivité du solide quand l'alcool s'adsorbe. Les divergences précédentes sont dues au fait que les catalyseurs à l'oxyde de zinc employés par ces auteurs sont préparés sous pression d'oxygène. Le comportement de l'oxyde de zinc ainsi traité est examiné dans le chapitre III.

L'augmentation ultérieure de la conductivité, observée sur la figure 18, est due à la formation et à l'adsorption de l'acétone et de l'hydrogène.

B - Interprétation des résultats

Les adsorptions de l'alcool isopropylique, de l'acétone et de l'hydrogène s'accompagnent de variations de la conductivité électrique.

Les variations observées au cours de l'adsorption de l'acétone et de l'hydrogène sont équivalentes puisque :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{H}_2} - \sigma_0 &= 3,1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \text{et} \quad \sigma_{\text{ac}} - \sigma_0 &= 3,0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

où σ_{ac} et σ_{H_2} sont respectivement les conductivités maximales de ZnO mis en présence d'acétone et d'hydrogène, et σ_0 la conductivité initiale du solide.

Comme il est généralement admis qu'à des températures modérées l'hydrogène s'adsorbe de façon covalente sur les ions O^- et Zn_i^+ , il semble probable que l'acétone s'adsorbe sur les mêmes sites.

Dans ce cas l'alcool isopropylique qui doit être adsorbé sur les mêmes sites que l'acétone puisque cette dernière inhibe la réaction, le serait soit sur les ions O^- , soit sur les ions Zn_i^+ , soit sur les deux à la fois.

Si l'isopropanol s'adsorbe sur les ions Zn_i^+ ou sur les ions O^-

et Zn_i^+ , une faible augmentation de la conductivité devrait être observée, tout comme lors de l'adsorption de l'hydrogène, ce qui est contraire aux résultats obtenus (figure 18). Si par contre l'alcool s'adsorbe sur les ions O^- seulement, le blocage de ces sites déplace l'équilibre (37) vers la droite et l'adsorption doit s'accompagner d'une diminution de la conductivité électrique, ce qui a été constaté.

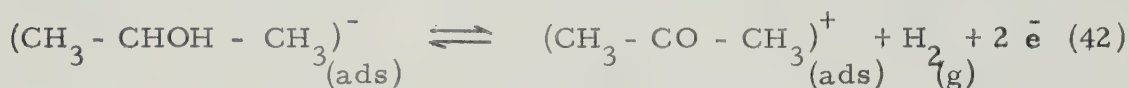
Donc si l'acétone s'adsorbe à la fois sur les ions O^- et les ions Zn_i^+ , l'isopropanol doit s'adsorber sur les ions O^- . Ce cas correspond au mécanisme M_{12} dans lequel l'isopropanol s'adsorbe sur un site S et l'acétone sur deux sites distincts S et S' .

Quelques auteurs seulement ont émis des hypothèses sur la nature des centres actifs des oxydes catalyseurs de la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique. ROGINSKII et al.⁽⁵⁵⁾, étudiant cette décomposition en présence de différents oxydes, montrent que l'activité catalytique augmente quand le poids atomique du métal croît. MYASNIKOV⁽⁵⁶⁾ observe que l'oxygène empoisonne le catalyseur par formation du complexe $(Zn^+ O_2^-)$ et en déduit que les ions Zn^+ sont responsables du pouvoir catalytique de l'oxyde. D'après BALANDIN⁽³⁹⁾ et GARCIA DE LA BANDA et coll.⁽³⁸⁾, l'alcool s'unit par liaison hydrogène à un ion oxygène du catalyseur, et l'acétone sur un autre ion oxygène préalablement hydrogéné par l'hydrogène provenant de la décomposition de l'alcool.

Si l'adsorption de l'alcool isopropylique sur les ions O^- est en accord avec nos hypothèses, par contre l'adsorption de l'acétone sur les sites OH n'explique pas les variations de la conductivité de l'oxyde de zinc mis en présence d'acétone ni le fait que ce produit recouvre la surface du catalyseur frais qui ne contient pas ces centres OH . Il est toutefois possible qu'au cours de la réaction, une partie de l'acétone s'adsorbe sur les OH et une autre sur les ions Zn_i^+ et O^- , mais cette hypothèse ne peut être confirmée.

L'hypothèse d'un mécanisme électronique, émise par de nombreux auteurs, ne peut cependant pas être écartée. WOLKENSTEIN ⁽⁴⁵⁾ pense que la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol est du type accepteur d'électrons, alors que selon HAUFFE ⁽⁴⁶⁾, SHABROWA ⁽³⁵⁾, CIBOROWSKI et al. ⁽⁴⁷⁾ l'étape qui détermine la vitesse de la réaction est du type donneur.

Pour qu'un mécanisme électronique tienne compte des résultats obtenus par les mesures de la conductivité électrique, il doit être de la forme :



L'équation (42) qui, d'après les résultats cinétiques, est l'étape à vitesse déterminante, fournit des électrons à l'oxyde de zinc, ce qui est apparemment en accord avec les résultats de la figure 18. Des modifications de la structure électronique du catalyseur doivent donc provoquer des variations de son activité catalytique. C'est ainsi que l'introduction dans le réseau ZnO d'un ion Li^+ qui abaisse la concentration en électrons doit augmenter cette activité alors que l'introduction d'un ion Ga^{3+} doit l'abaisser. Les résultats de ces expériences sont exposés dans le chapitre IV.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DU CATALYSEUR

L'oxyde de zinc préparé par déshydratation de l'hydroxyde de zinc à 120°C sous vide poussé (3×10^{-6} torr) a une conductivité encore très faible ($\sigma = 7 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). L'écart à la stoechiométrie est donc peu important.

L'activation du catalyseur peut s'effectuer de plusieurs manières et conduire à un oxyde dont la composition s'écarte plus ou moins de la stoechiométrie, suivant la température à laquelle il est chauffé et suivant l'atmosphère sous laquelle il est traité.

Pour étudier l'influence de l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde de zinc sur son activité catalytique dans la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique, ce facteur a été modifié d'une part en traitant le solide sous vide poussé à des températures différentes et d'autre part en le chauffant sous pression d'oxygène.

I - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PREPARATION DU CATALYSEUR

A - Conductivité de l'oxyde de zinc en fonction de la température

Une des propriétés les plus caractéristiques des semi-conducteurs est la variation de leur conductivité électrique avec la température. La courbe de la figure 19 représente les variations du logarithme de la conductivité σ en fonction de l'inverse de la température pour l'oxyde de zinc préparé par décomposition de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à 120°C sous vide poussé

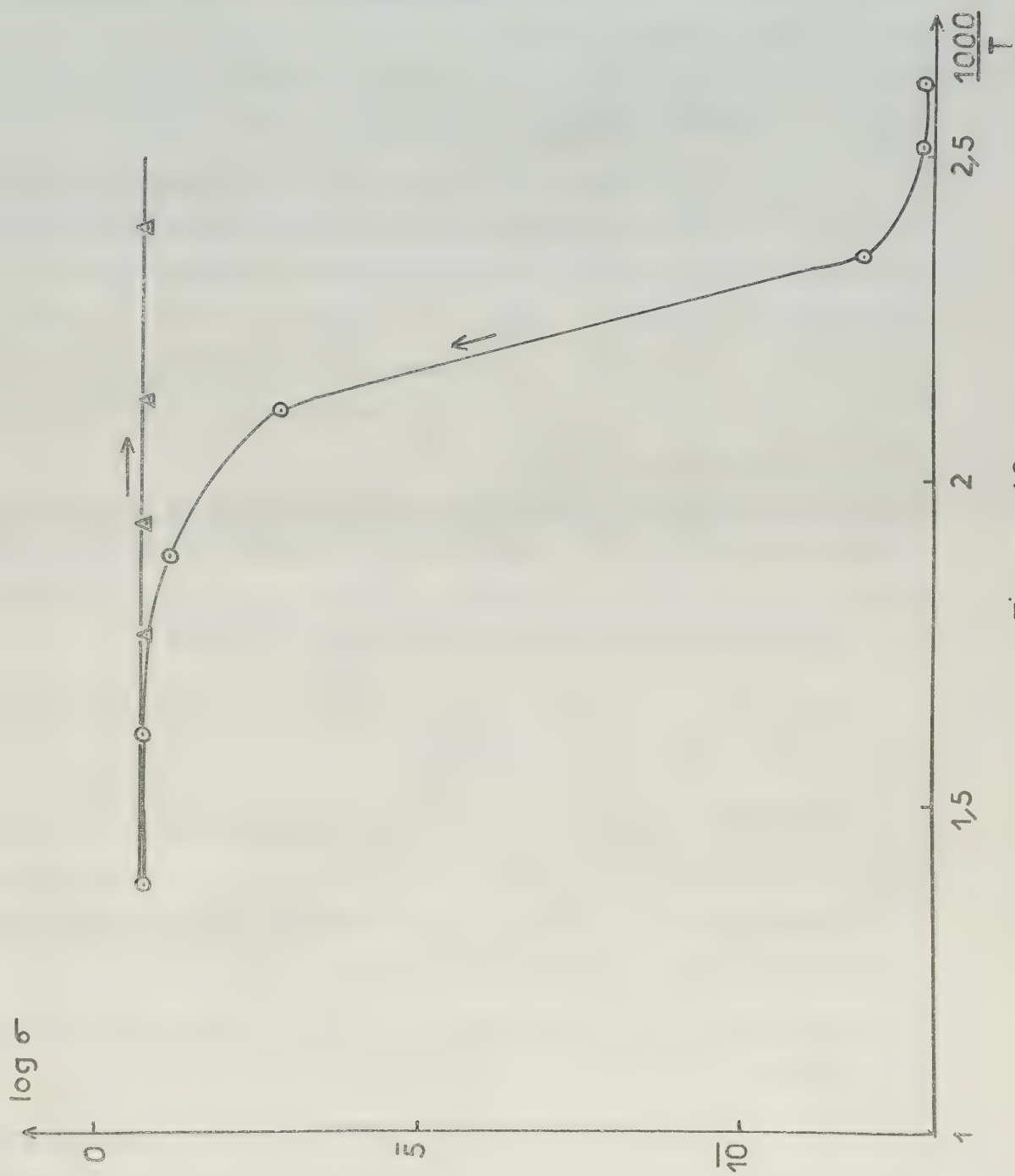


Figure 19

(3×10^{-6} torr), puis chauffé à des températures croissantes jusqu'à 450°C sous la même pression réduite.

La conductivité électrique ne croît rapidement qu'à partir de 180°C . Au delà de 350°C elle reste sensiblement constante.

Si la température maximale est inférieure à 450°C , il a été montré ^(20,21) que l'échantillon se comporte au cours du refroidissement comme un semi-conducteur car sa conductivité diminue lentement quand la température décroît. Au contraire au-dessus de 450°C , le solide présente un comportement métallique, car la conductivité croît quand la température diminue. La formation de zinc métallique en surface et même dans la masse est responsable de ce phénomène ⁽²⁰⁾.

Afin d'étudier l'influence de l'écart à la stoechiométrie sur l'activité catalytique de l'oxyde de zinc, la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique est effectuée à 200°C en présence d'échantillons traités au préalable à des températures différentes.

- Echantillon I. L'oxyde de zinc obtenu par déshydratation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est chauffé à 200°C sous vide poussé (3×10^{-6} torr) pendant 15 heures.

- L'échantillon II, est celui décrit dans le chapitre II. Il est activé à 300°C sous 3×10^{-6} torr pendant 14 heures.

- Echantillon III. L'oxyde de zinc est chauffé, préalablement à la réaction, à 350°C sous 3×10^{-6} torr pendant 14 heures.

- Echantillon IV. La température de traitement sous vide de ce catalyseur est de 450°C .

Les valeurs de la conductivité électrique σ à la température d'activation et à la température de la réaction (200°C), ainsi que la valeur de la surface spécifique de chaque échantillon sont consignées dans le tableau XI.

Tableau XI

Echantillon	Température d'activation	Surface spécifique m^2/g	σ à la température d'activation $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$	σ à 200°C $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$
I	200°C	35	$5,4 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$
II	300°C	19	$7,7 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$
III	350°C	14	0,1	$8,0 \times 10^{-2}$
IV	450°C	10	0,2	0,2

B - Etude de la réaction effectuée en présence d'échantillons préparés à des températures différentes

1. Réaction effectuée en présence de l'échantillon I

a) Etude cinétique

La vitesse de la réaction effectuée à 200°C en présence de l'échantillon préparé à 200°C sous vide poussé est légèrement inférieure à celle de la réaction effectuée en présence de l'échantillon II (figure 20). L'équation cinétique (6) est vérifiée (figure 21) et la constante de vitesse k_1 de la réaction est :

$$k_I = 8,5 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$$

alors que dans le cas de l'échantillon II elle valait :

$$k_{II} = 9,8 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$$

Cependant la surface spécifique de l'échantillon II est de $19 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que celle de l'échantillon I est de $35 \text{ m}^2/\text{g}$. En supposant que les surfaces actives sont proportionnelles aux surfaces réelles, il est préférable de ramener les constantes de vitesse à une même surface de catalyseur, afin d'obtenir des valeurs comparables. La constante de vitesse de la réaction effectuée

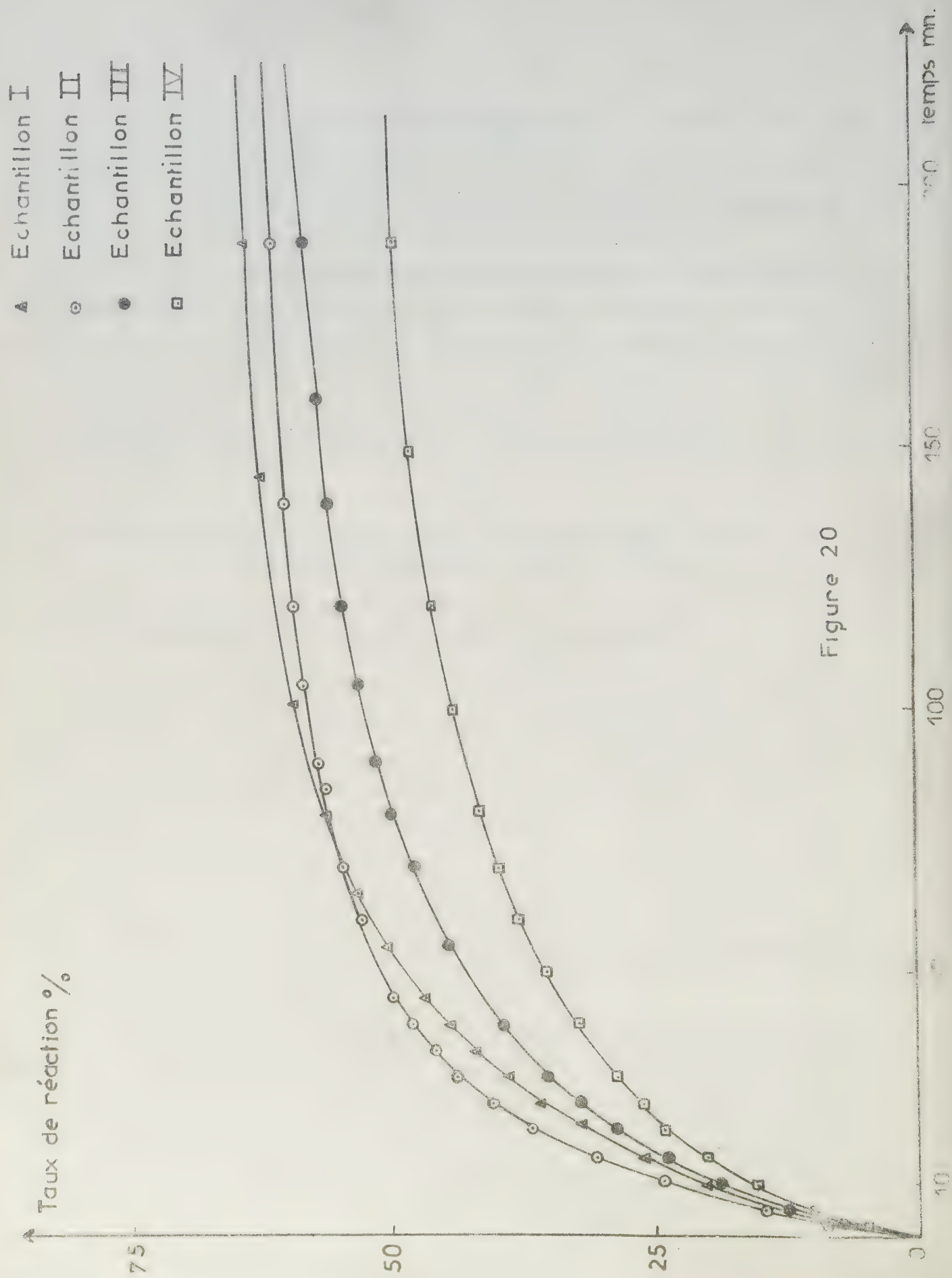
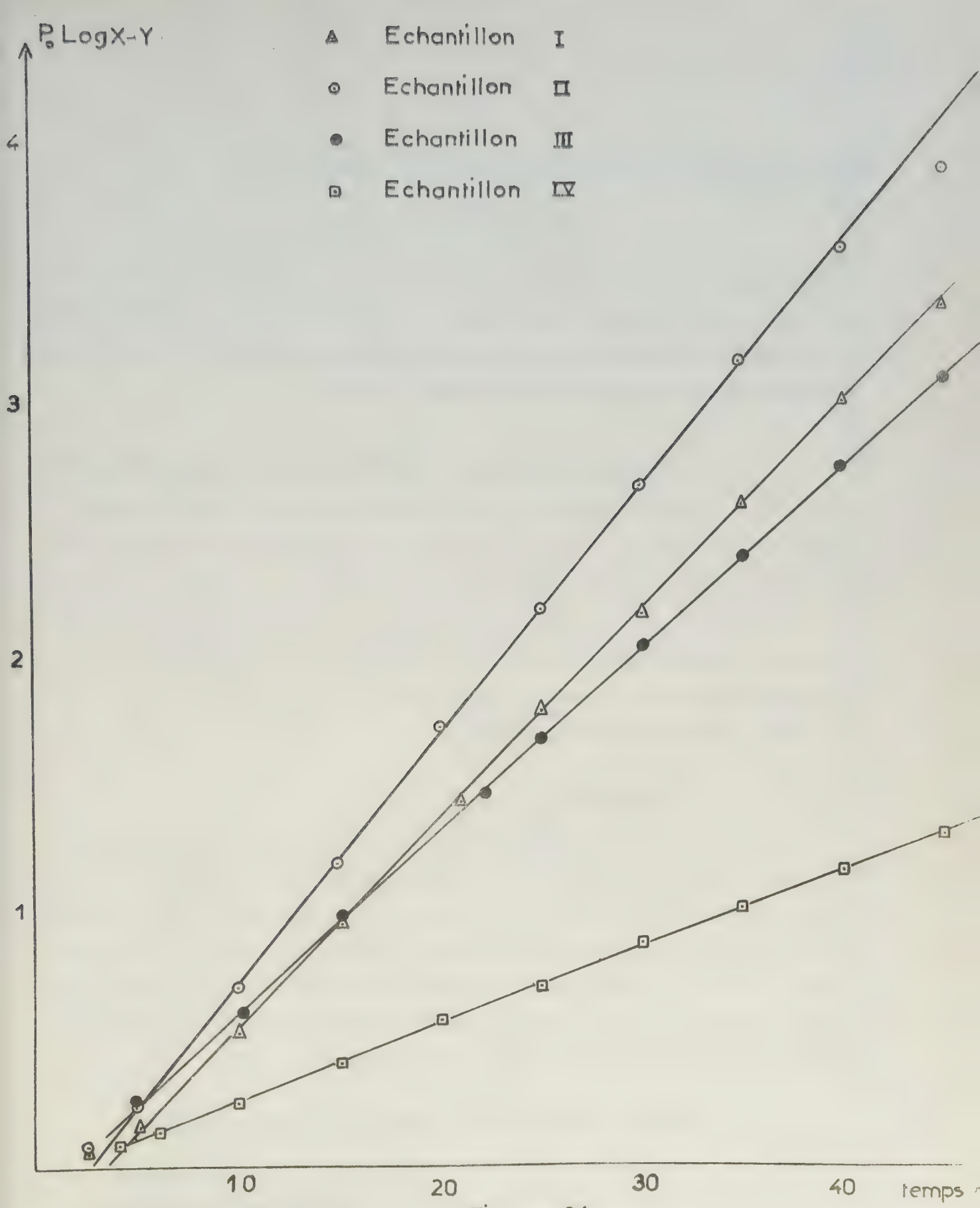


Figure 20



sur l'échantillon I ramenée à une surface de 19 m^2 vaut :

$$k'_I = \frac{8,5 \times 10^{-2} \times 19}{35} = 4,6 \times 10^{-2} \text{ torr} \cdot \text{mn}^{-1}$$

Il apparaît donc que, à surface égale, l'activité catalytique de l'échantillon I est environ deux fois plus faible que celle de l'oxyde de zinc de l'échantillon II. Il semble qu'une activation supplémentaire du catalyseur ait lieu lorsqu'il est soumis à une température supérieure à 200°C .

b) Mesure de la conductivité électrique au cours de la réaction

La courbe de la figure 22 représentant les variations de la conductivité électrique au cours de la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol en présence de l'échantillon I est analogue à la courbe de la figure 18. Dès l'introduction des vapeurs d'alcool, la conductivité électrique de l'oxyde de zinc décroît de $5,4 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $3,0 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Elle augmente ensuite progressivement jusqu'à $1,25 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ où elle reste pratiquement constante.

c) Conclusions

Les expériences cinétiques et les mesures de la conductivité électrique montrent que la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique en présence de l'échantillon I suit le même mécanisme qu'en présence de l'échantillon II. Ramenée à la même surface, l'activité du catalyseur chauffé à 200°C est plus faible que celle du catalyseur activé à 300°C . Il semble donc que l'écart à la stoechiométrie de ZnO influe favorablement sur son activité catalytique dans la réaction considérée.

2. Réaction effectuée en présence de l'échantillon III

La réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique en présence de l'échantillon III suit aussi la loi cinétique (6) (figure 21).

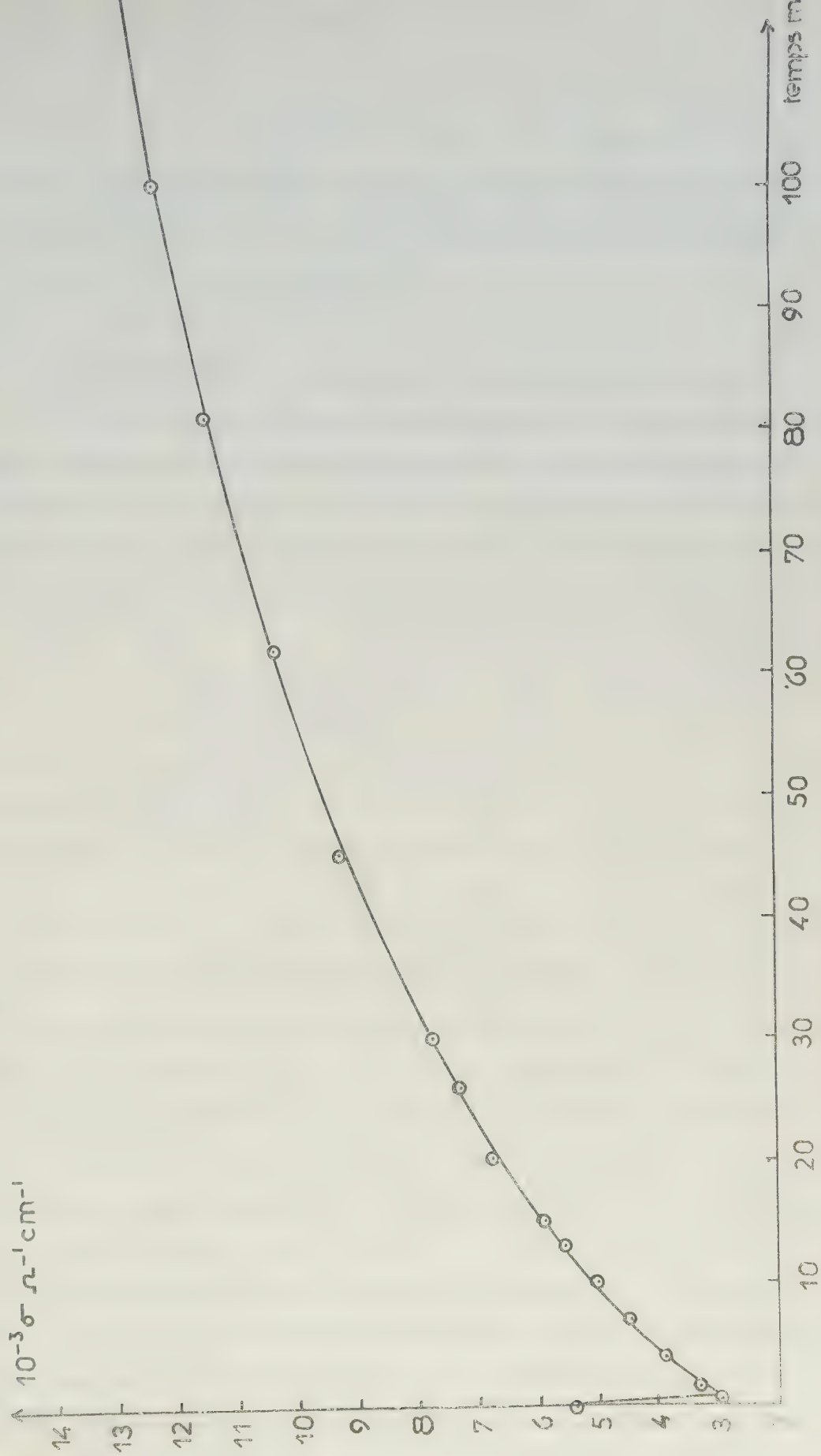


Figure 22

La constante de vitesse k_{III} vaut $7,4 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$. Mais si comme précédemment, elle est ramenée à une surface de 19 m^2 , elle prend la valeur :

$$k'_{III} = \frac{7,4 \times 10^{-2} \times 19}{14} = 9,9 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$$

L'étude de la conductivité électrique au cours de la réaction n'apporte pas de modifications à la courbe de la figure 18.

Le mécanisme de la déshydrogénation de l'alcool isopropylique en présence de l'oxyde de zinc activé à 350°C sous vide poussé est donc le même que celui de la réaction effectuée sur le catalyseur chauffé à 300°C .

A surface égale, l'activité catalytique des deux échantillons est la même puisque :

$$k_{II} = 9,8 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$$

$$k'_{III} = 9,9 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$$

Ce résultat paraît raisonnable car les valeurs de la conductivité (tableau XI) montrent que ces deux catalyseurs ont des propriétés électriques peu différentes.

3. Réaction effectuée en présence de l'échantillon IV

L'échantillon IV est activé sous vide poussé ($3 \times 10^{-6} \text{ torr}$) à 450°C , température à partir de laquelle se forme du zinc métallique ⁽²⁰⁾. Ce fait est confirmé par la coloration noire de la masse catalytique, alors que les échantillons étudiés précédemment étaient jaunes, et par les valeurs de la conductivité électrique qui ne décroissent pas quand la température diminue (tableau XI).

La déshydrogénation de l'alcool isopropylique suit la loi cinétique (6) (figure 21), mais elle s'effectue avec une vitesse beaucoup plus faible que celle observée pour la réaction opérée en présence des autres échantillons (figure 20). La constante de vitesse k_{IV} vaut $2,8 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$. Ramenée à une surface de 19 m^2 , elle prend la valeur :

$$k'_{IV} = \frac{2,8 \times 10^{-2} \times 19}{10} = 5,2 \times 10^{-2} \text{ torr.mn}^{-1}$$

L'échantillon IV est donc environ deux fois moins actif que l'échantillon II. Il semble que la présence de zinc métallique soit responsable de cette baisse d'activité. Le catalyseur est dit dégénéré.

C - Conclusions

Un certain parallélisme semble exister entre l'activité catalytique et la conductivité électrique des échantillons d'oxyde de zinc, mis à part le dernier, comme le montrent les valeurs de σ et de k' consignées dans le tableau XII. k' est la constante de vitesse de la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol effectuée à 200°C sur une même surface de catalyseur.

Tableau XII

Echantillon	Température de préparation	σ à 200°C $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$10^2 k'$ torr.mn ⁻¹
I	200° C	$5,4 \times 10^{-3}$	4,6
II	300° C	$5,6 \times 10^{-2}$	9,8
III	350° C	$8,0 \times 10^{-2}$	9,9
IV	450° C	0,2	5,2

L'augmentation de la température d'activation de l'oxyde de zinc provoque un accroissement de la conductivité électrique, ce qui traduit un écart à la stoechiométrie plus poussé.

Entre 200°C et 350°C, lorsque la conductivité électrique de l'oxyde de zinc croît, son activité catalytique pour la réaction étudiée augmente. Il est vraisemblable qu'au cours de l'activation il se crée des sites actifs pour la réaction dont le nombre croît quand la température s'élève.

L'hypothèse de l'adsorption de l'isopropanol sur les ions O^- n'est pas contredite par les résultats obtenus dans l'étude de l'influence de la température d'activation du catalyseur sur la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique puisque la concentration de ces ions est régie par la réaction équilibrée (37). Lorsque la température augmente, cet équilibre est déplacé vers la droite, donc la concentration des ions O^- à la surface du catalyseur est plus élevée et l'activité catalytique de l'oxyde de zinc croît parallèlement.

Au-dessus de $400^\circ C$, l'élévation de la température d'activation de l'oxyde de zinc provoque une diminution sensible de l'activité catalytique. L'apparition de zinc métallique semble être responsable de ce phénomène. D'après I.V. KRYLOVA et coll. (57), les propriétés catalytiques de cet oxyde sont liées au zinc en excès sous forme d'atomes isolés ou d'ions dans les interstices de la maille cristalline et non au zinc métallique. Le début de dégénérescence de l'échantillon serait donc à rapprocher de la diminution de son activité catalytique.

II - CATALYSEUR PREPARE EN PRESENCE D'OXYGENE

A - Généralités

La chimisorption de l'oxygène apporte des changements importants dans les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc. C'est ainsi que, utilisé comme catalyseur d'hydrogénation, cet oxyde doit être préalablement traité sous vide ou dans l'hydrogène pour enlever l'oxygène qui se comporte comme un inhibiteur de la réaction (19, 58, 59). D'autre part ce gaz exerce une action déterminante sur la luminescence (60, 61), la conductivité électrique (20, 21, 62, 63) et la vitesse de frittage de l'échantillon (64).

De nombreuses hypothèses concernant la nature des espèces chimisorbées ont été émises (61, 65, 66, 67), et l'existence de deux types de

chimisorption est généralement admise. Entre 20°C et 100°C, la forme $O_{(ads)}^-$ existe préférentiellement, alors qu'au dessus de 350°C, la forme $O_{(ads)}^{--}$ est la plus stable. Entre 100°C et 350°C, les deux formes sont présentes à la surface, leur proportion variant avec la température (^{66, 67, 68}).

Seul MORRISSON (⁶⁹) admet l'existence de la forme $O_{(ads)}^{--}$ à basse température et de $O_{(ads)}^-$ à température élevée.

La surface des catalyseurs utilisés précédemment contenait un excès de zinc. L'écart à la stoechiométrie qui conférait aux échantillons une conductivité électrique élevée semblait être responsable de l'activité catalytique du solide. Afin de vérifier cette hypothèse, des essais ont été effectués sur de l'oxyde de zinc préalablement traité dans l'oxygène afin de réduire l'écart à la stoechiométrie.

B - Réaction effectuée en présence de ZnO traité sous pression d'oxygène à 200°C

L'oxyde de zinc est activé à 300°C sous vide poussé (3×10^{-6} torr) pendant 14 heures, puis traité sous 3 torr d'oxygène à 200°C pendant 20 minutes. Ce gaz est chassé en moins de 5 minutes avant l'introduction des vapeurs d'isopropanol. L'activité catalytique de cet échantillon V est comparable à celle de l'échantillon II, puisque la vitesse initiale est de $0,78 \text{ torr} \cdot \text{mn}^{-1}$ et la constante de vitesse de $0,12 \text{ torr} \cdot \text{mn}^{-1}$. La chimisorption de l'oxygène à 200°C ne semble donc pas être défavorable à la réaction.

C - Réaction effectuée en présence de ZnO traité à 300°C sous pression d'oxygène

L'oxyde de zinc est chauffé à 300°C pendant 14 heures sous une pression d'oxygène de 50 torr (échantillon VI), sans avoir été activé au préalable sous vide poussé. Le gaz est évacué rapidement (en moins de 5 minutes)

avant l'introduction des vapeurs d'isopropanol. Dans ces conditions, l'oxyde de zinc est sensiblement stoechiométrique.

1) Etude cinétique de la réaction effectuée en présence de catalyseur frais

La figure 23 représente les variations de la pression totale et du taux de la réaction en fonction du temps. L'équation cinétique (6) n'est vérifiée qu'à partir de 20 minutes (figure 24). Le tableau XIII donne pour les échantillons II et VI les valeurs de la vitesse initiale, de la constante de vitesse et du taux de transformation de l'isopropanol au bout de 200 minutes.

Tableau XIII

	Echantillon II	Echantillon VI
Constante de vitesse torr.mn ⁻¹	$9,8 \times 10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-2}$
Vitesse initiale torr.mn ⁻¹	0,75	0,35
Taux de la réaction % au bout de 200 mn	62	66

L'activité catalytique de l'échantillon VI est donc inférieure à celle de l'échantillon II, puisque la vitesse initiale et la constante de vitesse sont plus faibles. L'écart à la stoechiométrie semble donc être responsable de l'activité de l'oxyde de zinc pour la déshydrogénation de l'isopropanol. Cependant le taux de réaction au bout de 200 minutes est plus élevé pour le catalyseur VI. Il semble donc que le catalyseur soit activé au cours de la réaction.

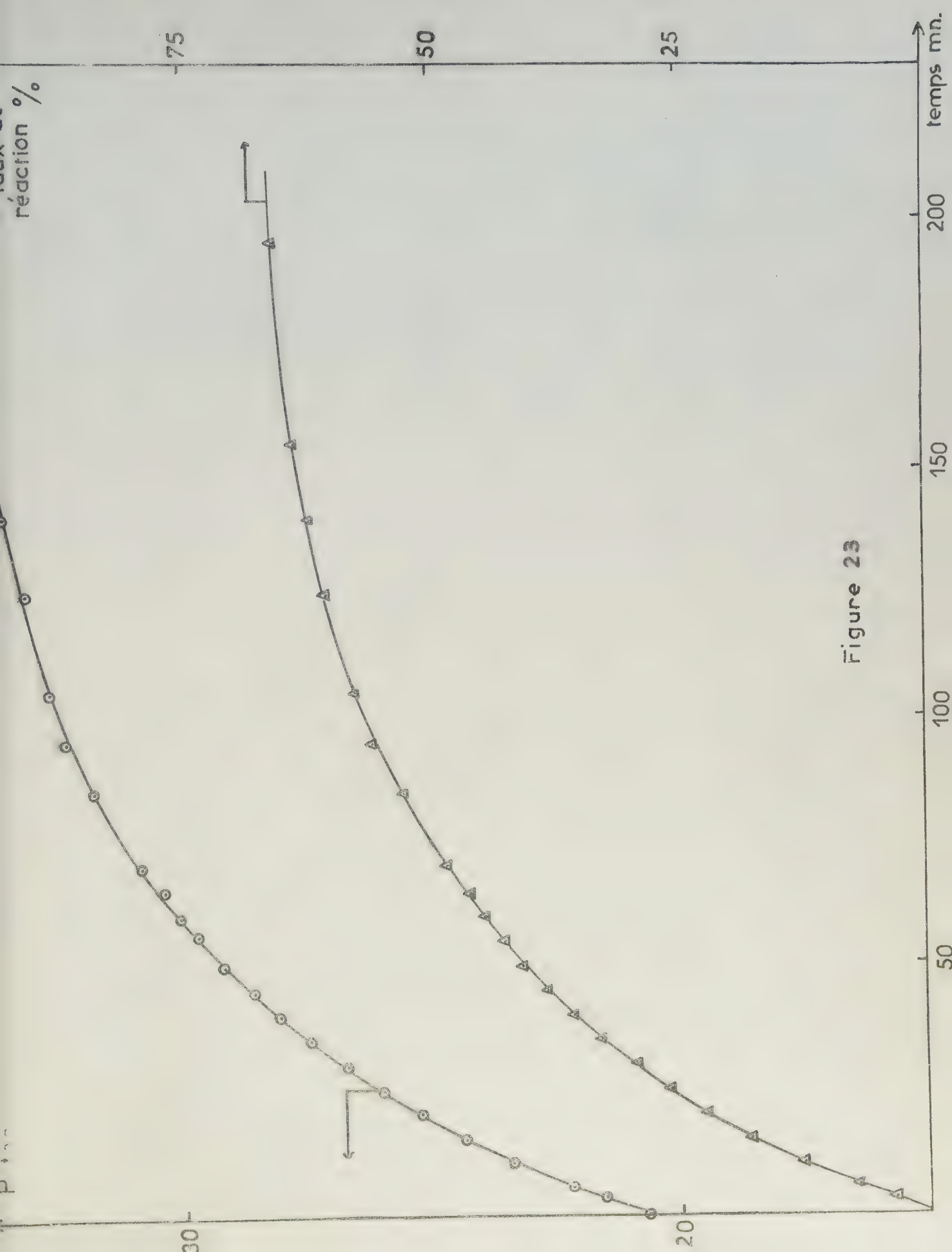


Figure 23

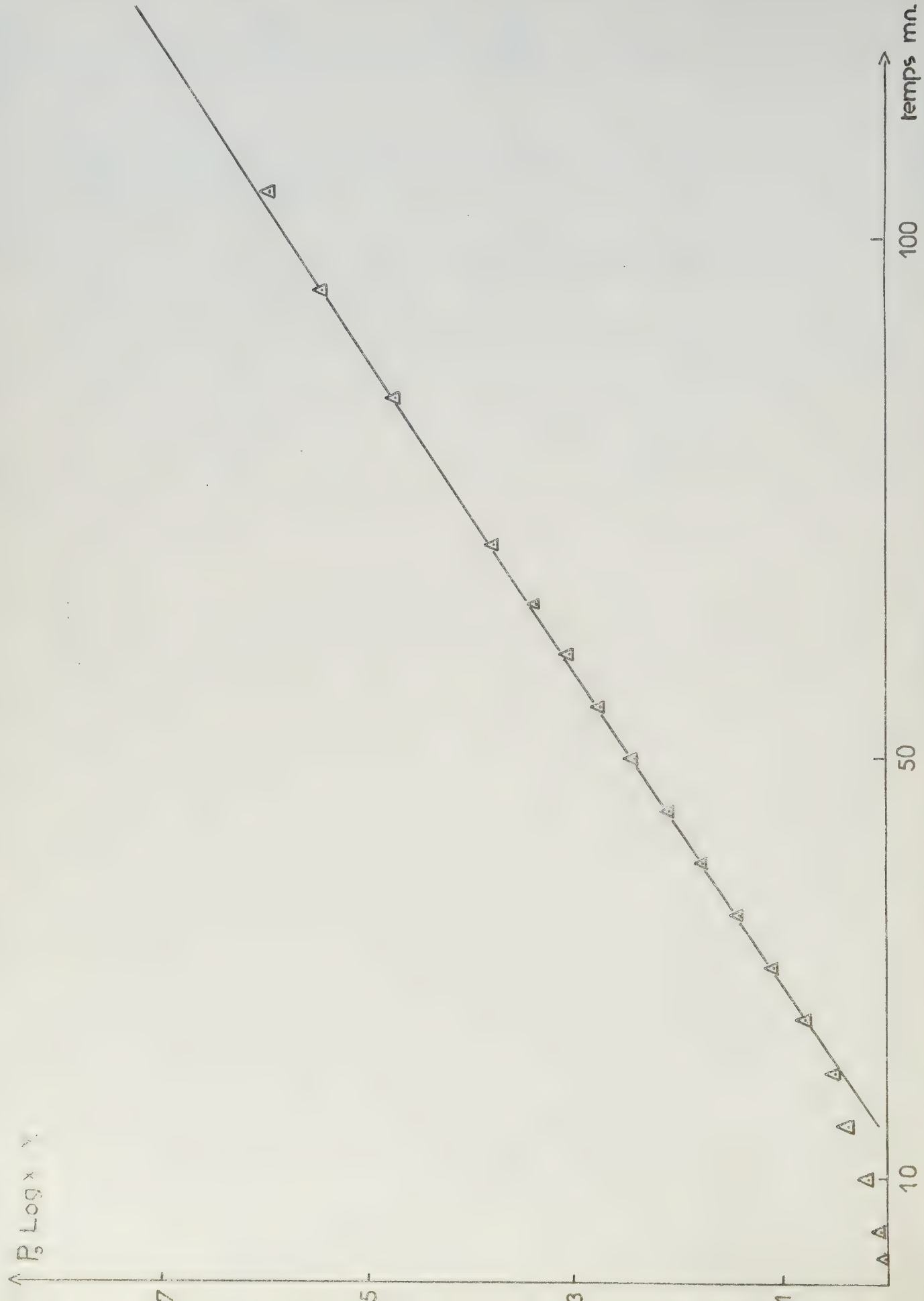


Figure 24

2. Etude de la réaction effectuée sur le catalyseur régénéré

Après une première réaction, l'échantillon VI est régénéré à 300°C pendant 15 heures sous 3×10^{-6} torr, et la réaction est effectuée comme précédemment.

Les courbes de la figure 25, représentant les variations de la pression totale P en fonction du temps pour les réactions effectuées sur les échantillons II et VI régénérés, qui ont la même surface spécifique, montrent que l'échantillon VI régénéré est plus actif que l'échantillon II régénéré. Comme la différence d'activité catalytique observée entre les catalyseurs frais et régénérés est attribuée à la présence, à la surface de ZnO, de molécules d'acétone non désorbées, il semble que ce produit soit plus fortement adsorbé sur l'échantillon II que sur l'échantillon VI.

3. Variation de la conductivité électrique au cours de la réaction

La conductivité électrique de l'oxyde de zinc chauffé à 300°C sous pression d'oxygène et non activé sous vide est beaucoup plus faible que celle de l'oxyde préparé sous vide poussé. A 200°C elle vaut $2,6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Dès l'introduction des vapeurs d'isopropanol dans la cellule de conductivité, σ augmente rapidement jusqu'à $1,25 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ et ne croît ensuite que très lentement (figure 26). Cette valeur limite est légèrement inférieure à celle observée dans les mêmes conditions pour l'échantillon II.

Donc contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs activés sous vide, l'adsorption de l'isopropanol sur l'échantillon VI provoque une augmentation de la conductivité, comme cela a été constaté par de nombreux auteurs (^{37,47,54}).

L'adsorption de l'hydrogène et de l'acétone produit le même effet.

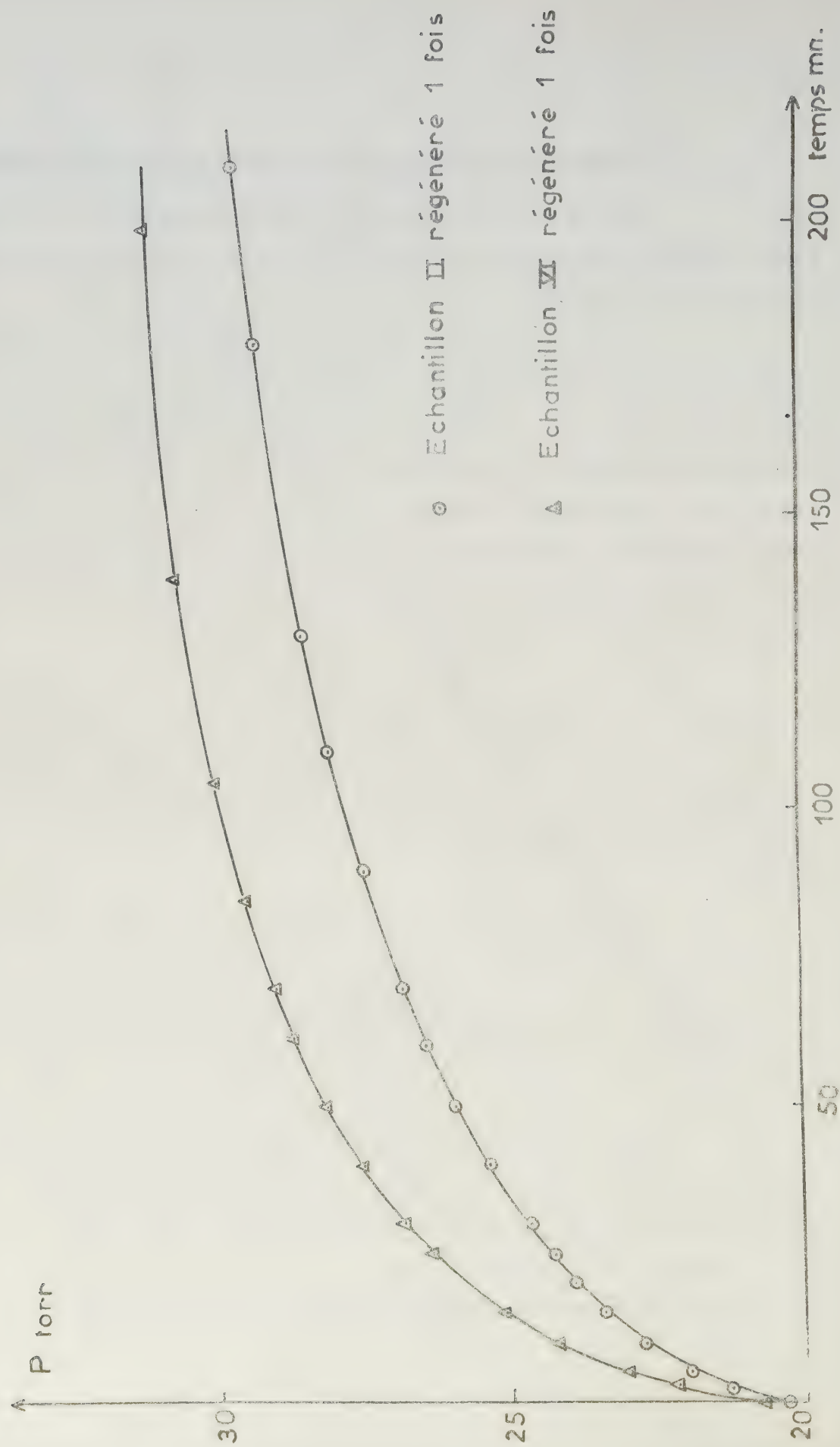


Figure 25

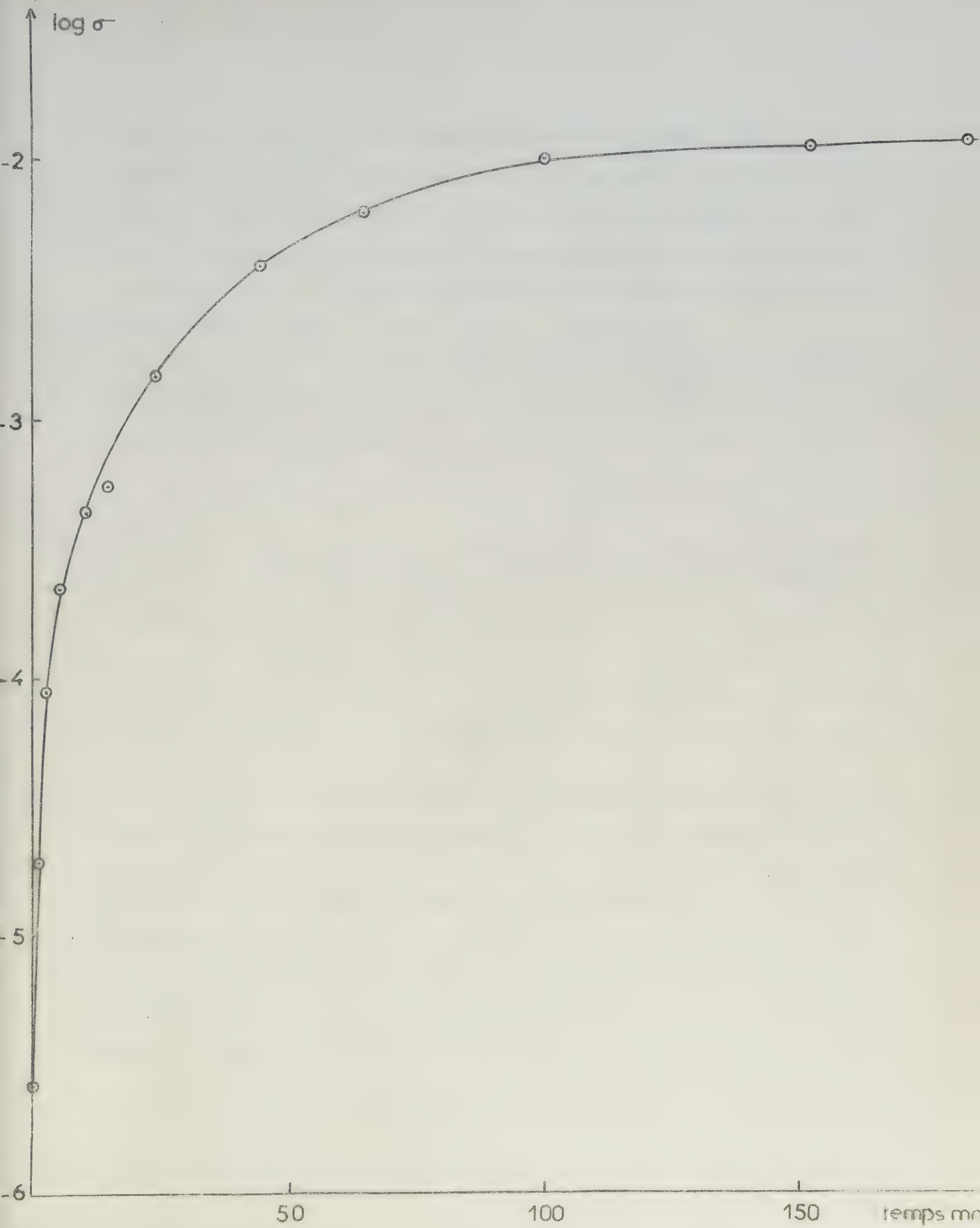


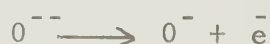
Figure 26

D - Interprétation des résultats

A 200°C l'oxygène doit être préférentiellement adsorbé sous forme O^- . Dans l'hypothèse où l'alcool isopropylique s'adsorbe sur ces sites, l'échantillon V doit avoir une activité comparable à celle de l'échantillon II, ce qui a été effectivement constaté.

L'échantillon VI élaboré dans l'oxygène sans avoir été activé sous vide poussé est constitué par de l'oxyde de zinc stoechiométrique, donc contenant essentiellement des ions O^{--} . Son activité catalytique initiale est plus faible que celle de l'échantillon II et même que celle des catalyseurs régénérés.

L'augmentation rapide de la conductivité électrique de l'oxyde de zinc mis en présence d'isopropanol, ainsi que la non observation pendant la période initiale de la loi cinétique représentée par l'équation (6) indiquent qu'il se produit vraisemblablement une activation du catalyseur sous l'influence des partenaires de la réaction. C'est ainsi que les ions O^{--} pourraient être réduits suivant l'équation :



Cette étape fait apparaître des électrons libres et entraîne une forte variation de la conductivité électrique. L'isopropanol s'adsorberait sur les ions O^- ainsi formés.

Les valeurs du taux maximum de transformation de l'alcool isopropylique, ainsi que l'étude de la réaction effectuée en présence des catalyseurs régénérés permettent de supposer que l'acétone s'adsorbe plus facilement sur le catalyseur VI frais que sur l'échantillon II. De plus, si au lieu de l'équation (6) on considère la loi cinétique (18) dont la forme intégrée est :

$$k''t = P_0 \text{ Log } \frac{P_0}{2 P_0 - P} - \left(1 - \frac{K_1}{K_3} \right) (P - P_0) = P_0 \text{ LogX} - \alpha Y \quad (20)$$

la droite représentative de l'équation (20) pour les valeurs de P et P_0 de la

figure 23 est vérifiée à partir de $t = 0$ pour $\alpha = 0,75$ (figure 27).

Comme $\alpha = 1 - \frac{K_1}{K_3}$, il en résulte que le rapport des constantes d'équilibre d'adsorption de l'alcool et de l'acétone est maintenant égal à 0,25 au lieu de 0,1 précédemment. L'acétone est donc probablement moins fortement adsorbée sur le catalyseur élaboré dans l'oxygène que sur l'oxyde de zinc activé sous vide.

La réduction de l'oxyde de zinc stoechiométrique, à 200°C, par les partenaires de la réaction, se produit vraisemblablement selon l'équation :



alors que l'activation sous vide à 300°C se faisait par l'intermédiaire de la réaction :

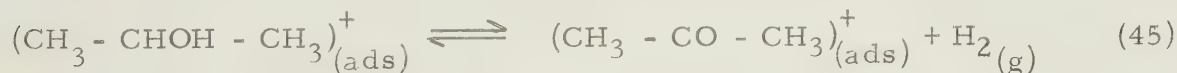


Les équations (43) et (32) sont suivies de l'équilibre d'ionisation de Zn^0 (33).

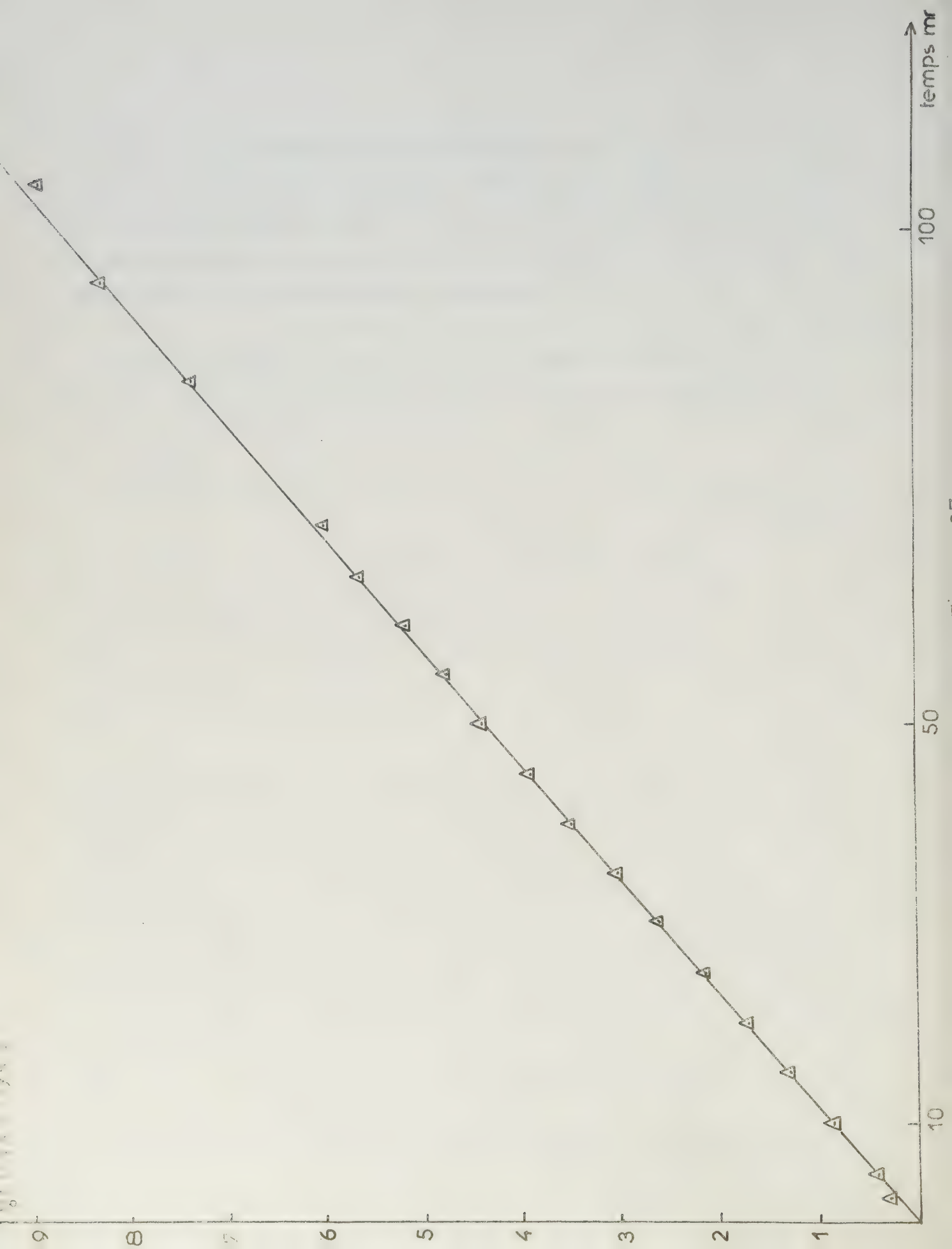
Il apparaît donc que le nombre de Zn^0 , donc le nombre d'ions Zn^+ , est plus faible à chaque instant pour l'échantillon VI que pour l'échantillon II, et l'acétone recouvre moins la surface du premier solide que celle du second.

Ce résultat fournit une confirmation du mécanisme M_{12} qui exige l'adsorption de l'isopropanol sur un site S et celle de l'acétone sur les sites S et S'. Les sites S seraient les ions O^- , et les sites S' les ions Zn^+ .

L'augmentation de la conductivité électrique en présence d'isopropanol (figure 26) est en accord avec les résultats obtenus par de nombreux auteurs (^{35,37,47}) qui en déduisent un mécanisme électronique de la forme :



Cependant il semble que l'augmentation de la conductivité électrique σ soit



une conséquence de l'activation du catalyseur, élaboré sous oxygène, par les réactifs. Autrement dit, cette variation de σ est une propriété parallèle qui peut ne pas être en relation avec le mécanisme représenté par les étapes (44), (45) et (40).

CHAPITRE IV

REACTION EFFECTUEE EN PRESENCE D'OXYDE DE ZINC CONTENANT DES IONS MONO ET TRIVALENTS

L'incorporation d'un oxyde étranger en solution solide dans le réseau de l'oxyde de zinc modifie de façon appréciable la conductivité électrique du catalyseur. Des ions lithium Li^+ et gallium Ga^{+++} ont été introduits dans le réseau superficiel de l'oxyde de zinc par le traitement décrit au chapitre I.

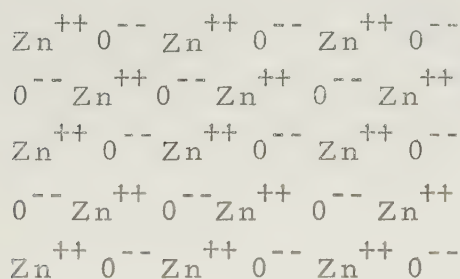


Figure 28

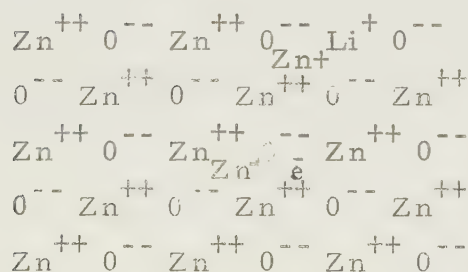


Figure 30

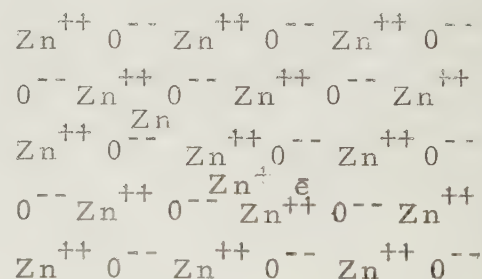


Figure 29

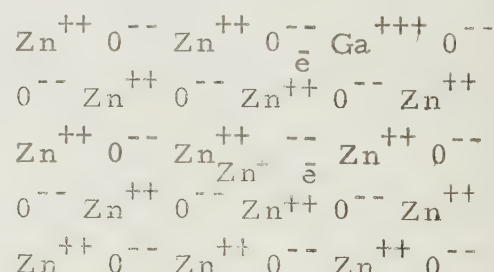


Figure 31

La figure 28 représente en deux dimensions le réseau de l'oxyde de zinc

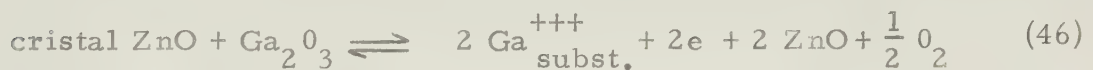
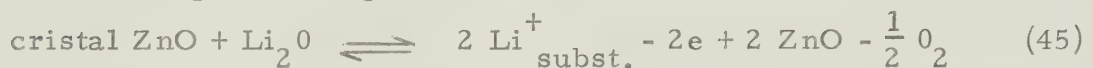
stoechiométrique et la figure 29 un oxyde non stoechiométrique contenant en position interstitielle des atomes de zinc susceptibles de s'ioniser . Leur concentration est régie à la fois par l'équilibre de dissociation de l'oxyde de zinc (équation 32), et par l'équilibre d'ionisation des atomes de zinc (équation 33).

La figure 30 représente l'introduction dans le réseau de ZnO d'un ion Li^+ . Pour que la neutralité électrique de l'ensemble soit respectée, un atome interstitiel Zn doit passer à l'état de Zn^{++} . L'introduction d'un ion Ga^{+++} entraîne l'apparition dans le réseau d'un électron supplémentaire (figure 31).

Les ions Li^+ et Ga^{+++} ont été choisis parce que leurs rayons ioniques qui sont respectivement de $0,60 \text{ \AA}$ et $0,62 \text{ \AA}$ sont plus petits que celui de l'ion Zn^{++} qui est de $0,74 \text{ \AA}$. La substitution doit pouvoir se faire sans trop déformer le réseau de l'oxyde de zinc.

I - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES OXYDES DOPES

D'après les équations :



la conductivité électrique de l'oxyde de zinc, qui est un semi-conducteur de type n, est accrue par la substitution à un ion Zn^{++} du réseau d'un ion de valence plus élevée tel que Ga^{+++} , alors qu'elle est abaissée par la substitution d'un ion de valence plus faible tel que Li^+ .

Les variations ont été montrées expérimentalement avec Li (20,21,40,70), Na (47,70), Cu (71) comme éléments substituants monovalents, et avec Al (40,70), In (72), Ga (20,21,23) et Cr (47,70) comme éléments trivalents.

Une vérification a été effectuée sur les catalyseurs utilisés dans ce travail. L'oxyde de zinc dopé avec du lithium et l'oxyde de zinc dopé avec du gallium, obtenus par déshydratation des hydroxydes correspondants (chapitre I) à 120°C sous vide poussé, sont ensuite chauffés, sous vide, à 300°C pendant 24 heures. Puis les échantillons sont refroidis par paliers de 300°C à 200°C.

Le tableau XIV donne les valeurs des conductivités limites et des énergies d'activation de conductivité déduites des mesures effectuées au cours du refroidissement de 300°C et 200°C.

Tableau XIV

Catalyseur	σ à 300°C $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	σ à 200°C $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$[E_A]$ 300°C 200°C kcal/mole
ZnO + 3 % Li_2O	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,5 \pm 0,2$
ZnO + 1 % Li_2O	$2,0 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-3}$	$3,1 \pm 0,2$
ZnO	$7,7 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$	$1,8 \pm 0,2$
ZnO + 3 % Ga_2O_3	13×10^{-2}	$10,0 \times 10^{-2}$	$1,4 \pm 0,2$

Ces résultats montrent qu'un chauffage à 300°C sous 3×10^{-6} torr suffit à substituer les cations étrangers dans les couches superficielles du réseau de l'oxyde de zinc. Il est vraisemblable qu'à une température aussi modérée les ions Li^+ et Ga^{+++} ne diffusent pas à l'intérieur du cristal. Cependant, comme les propriétés superficielles sont directement responsables de l'activité d'un solide, il ne semble pas utile de traiter le catalyseur à des températures plus élevées qui auraient pour inconvénient d'entraîner un frittage, donc une baisse d'activité catalytique.

II - REACTION DE DESHYDROGENATION DE L'ISOPROPANOL EN PRESENCE DES OXYDES DE ZINC DOPES

Le dopage, en modifiant le nombre d'électrons libres en surface, donc le niveau de Fermi, ainsi que l'énergie d'activation des centres donneurs et accepteurs d'électrons, peut avoir une influence importante sur l'activité catalytique d'un solide ⁽⁸⁾. Ainsi la vitesse d'une réaction dont l'étape la plus lente comporte un transfert d'électrons devrait être différente au contact de chacun des catalyseurs qui ont été préparés.

Les travaux antérieurs relatifs au dopage de l'oxyde de zinc donnent des résultats contradictoires pour la déshydrogénation de l'isopropanol ^(40,47), de l'éthanol ⁽⁷⁴⁾ et de l'alcool méthylique ^(31,75). Selon GERMAIN et coll. ⁽⁷⁶⁾, ces divergences résultent des différences dans les températures de dopage et du manque d'homogénéité des préparations. Cependant ces hypothèses n'expliquent pas toutes les anomalies observées.

Les oxydes de zinc dopés, préparés par décomposition des hydroxydes correspondants (chapitre I) sont chauffés, préalablement à la réaction, à 300°C sous 3×10^{-6} torr. Tous ces catalyseurs présentent le même comportement cinétique, vis-à-vis de la déshydrogénation de l'isopropanol, que l'oxyde de zinc pur (équation (6)). Les constantes de vitesse calculées d'après la transformée linéaire (8) conduisent aux énergies apparentes d'activation de la figure 32. Les vitesses initiales conduisent de la même manière aux droites de la figure 33 dont les pentes permettent le calcul des énergies initiales d'activation E_{i1} . Les valeurs des différentes énergies d'activation ainsi que les logarithmes des facteurs préexponentiels A_a et A_i sont consignés dans le tableau XV.

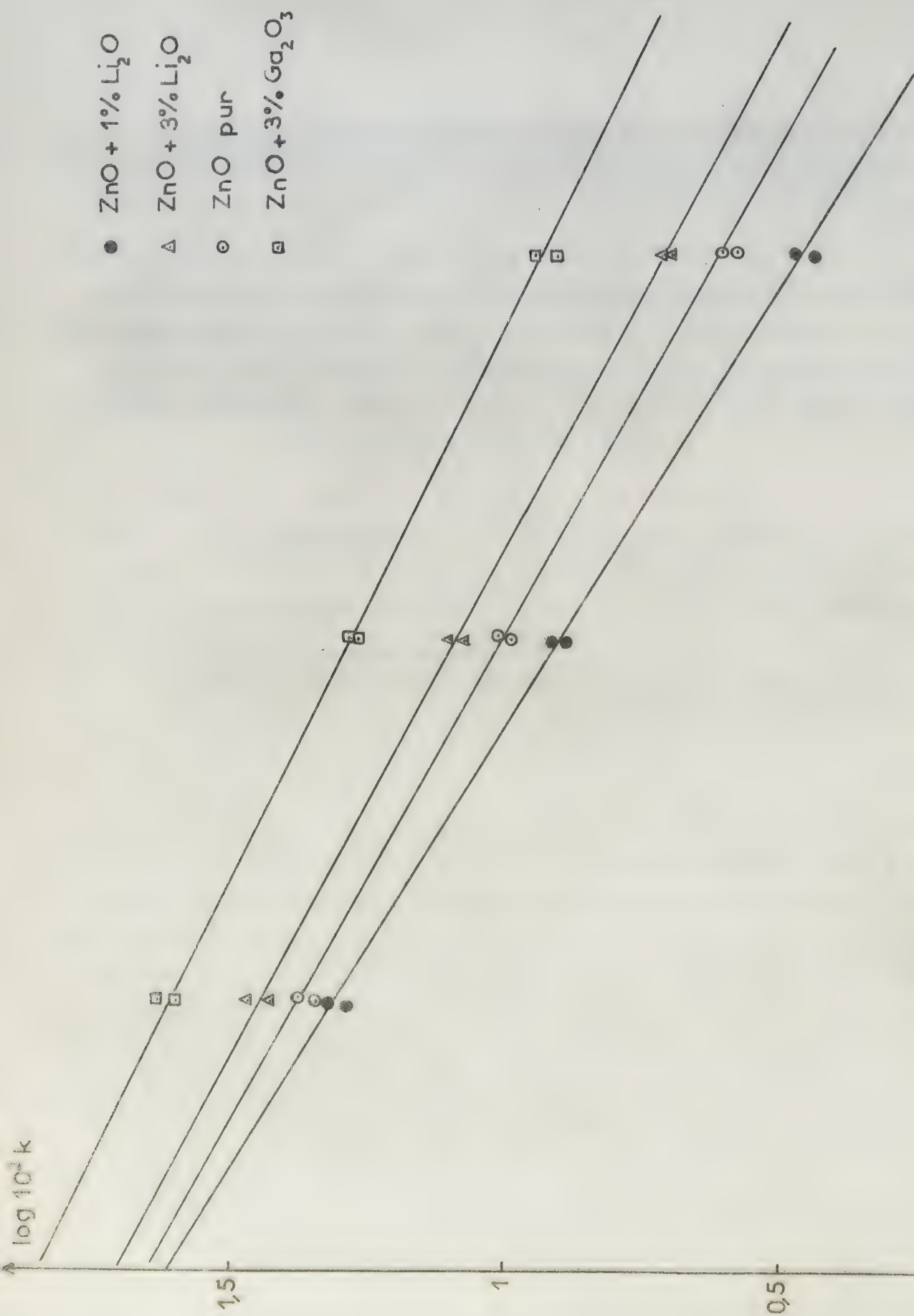


Figure 32

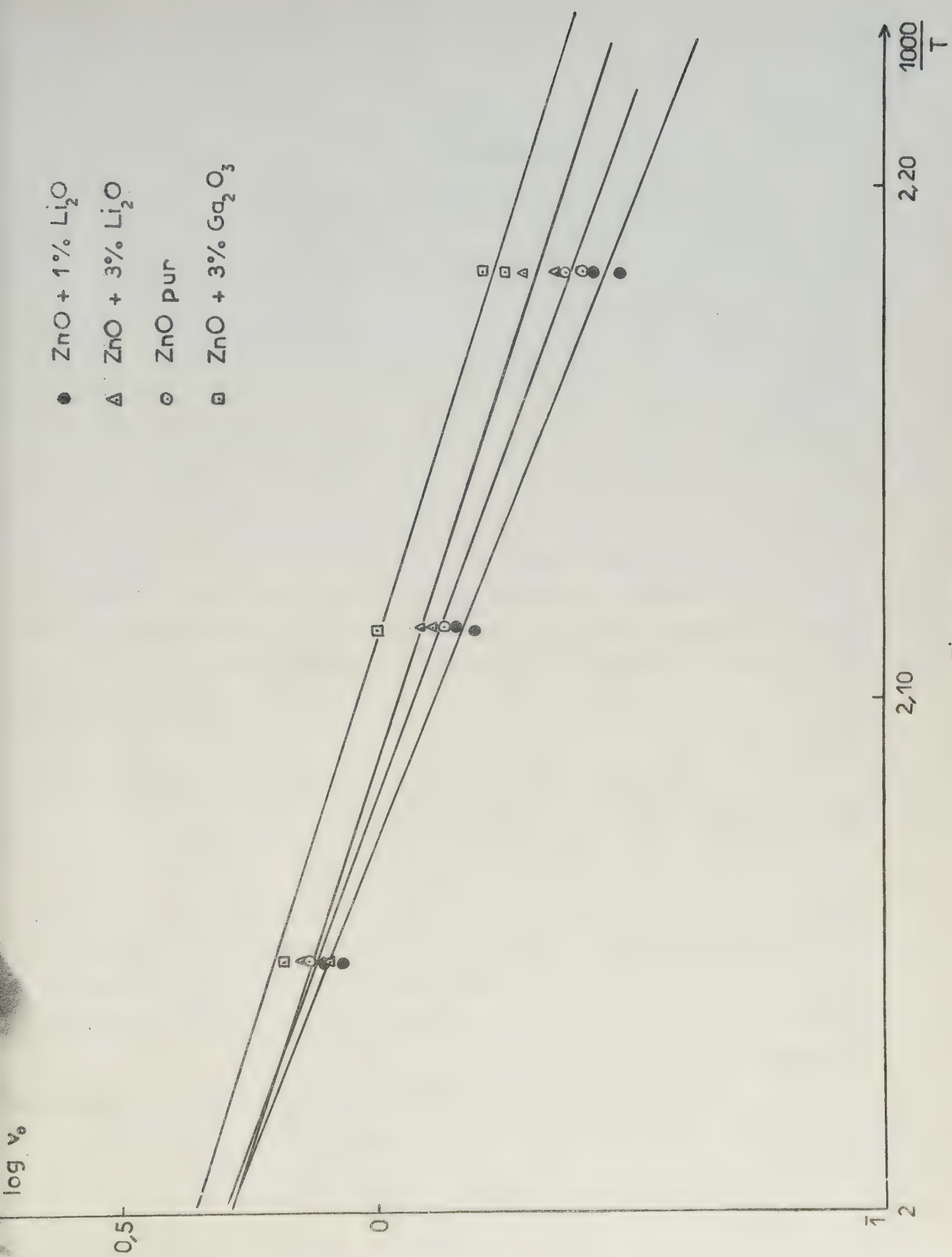


Figure 33

Tableau XV

Catalyseur	E_a kcal/mole	$\log A_a$	E_i kcal/mole	$\log A_i$
ZnO + 3 % Li_2O	25,1	12,71	15,3	6,87
ZnO + 1 % Li_2O	29,0	14,14	18,4	8,40
ZnO pur	26,0	13,05	17,0	7,71
ZnO + 3 % Ga_2O_3	24,0	12,38	14,9	6,72

Les énergies apparentes d'activation des catalyseurs dopés à 3 % de Li_2O et de Ga_2O_3 sont légèrement plus faibles que celle de l'oxyde de zinc pur, alors que celle du solide dopé à 1 % de Li_2O est plus élevée. Cependant, comme ces énergies sont connues à 3 kcal/mole près, le dopage ne semble pas avoir modifié de façon sensible l'activité catalytique de l'oxyde de zinc.

Le facteur préexponentiel A varie en sens inverse des énergies apparentes d'activation. La loi de Constable (⁷⁷)

$$\log A_a = a + b E_a \quad \text{où}$$

a et b sont des constantes, est vérifiée (figure 34), ce qui montre l'existence d'un effet de compensation, résultant soit de relations entre les variations d'enthalpie et d'entropie pour la réaction hétérogène, soit de la présence de plusieurs types de centres actifs caractérisés par des énergies d'activation différentes.

D'après TEICHNER (⁷⁸), l'introduction d'ions étrangers dans le réseau de l'oxyde de zinc peut déplacer le maximum des isobares d'adsorption de l'isopropanol et de l'acétone et modifier leurs chaleurs d'adsorption



Figure 34

Q_{al} et Q_{ac} . Or l'expression de l'énergie apparente d'activation E_a est :

$$E_a = E - Q_{al} + Q_{ac} \quad (31)$$

où E est l'énergie d'activation "vraie". Si les valeurs de Q_{al} et Q_{ac} sont différentes pour les différents catalyseurs, l'énergie d'activation "vraie" de la réaction, qui pourrait traduire pour chaque catalyseur l'influence du facteur électronique, devient liée à l'énergie d'activation expérimentale E_a , de manière complexe, le terme $-Q_{al} + Q_{ac}$ n'étant pas constant pour la série des catalyseurs étudiés. Or, E peut être assimilé à l'énergie d'activation initiale E_i (chapitre II). Le tableau XV indique que les valeurs de E_i , pour les quatre échantillons, sont du même ordre de grandeur puisqu'elles sont connues à 4 kcal/mole près. Cependant, la loi de Constable est encore vérifiée comme le montre l'effet de compensation (figure 35).

III - CONCLUSIONS

Il apparaît que la comparaison des activités des différents oxydes dopés dans un domaine de températures ne peut être exploitée avec suffisamment de certitude à cause de l'intervention du phénomène de compensation provenant certainement de l'hétérogénéité de la surface. Cependant, étant donné les faibles variations de l'énergie initiale d'activation E_i , il est peu probable que l'étape la plus lente de la déshydrogénation de l'alcool isopropylique fasse intervenir un transfert d'électrons, ce qui est en accord avec les conclusions de DANDY (³¹) et BALANDIN (⁷⁹). Le mécanisme électronique mentionné au chapitre II et représenté par les équations (41), (42) et (40) semble devoir être éliminé. Les faibles variations de la conductivité électrique observées au cours de la réaction effectuée en présence d'oxyde de zinc activé sous vide poussé peuvent être expliquées en supposant que l'isopropanol s'adsorbe sur les ions O^- et l'acétone sur les ions O^- et Zn^+ . Le mécanisme réactionnel serait alors représenté par les équations :

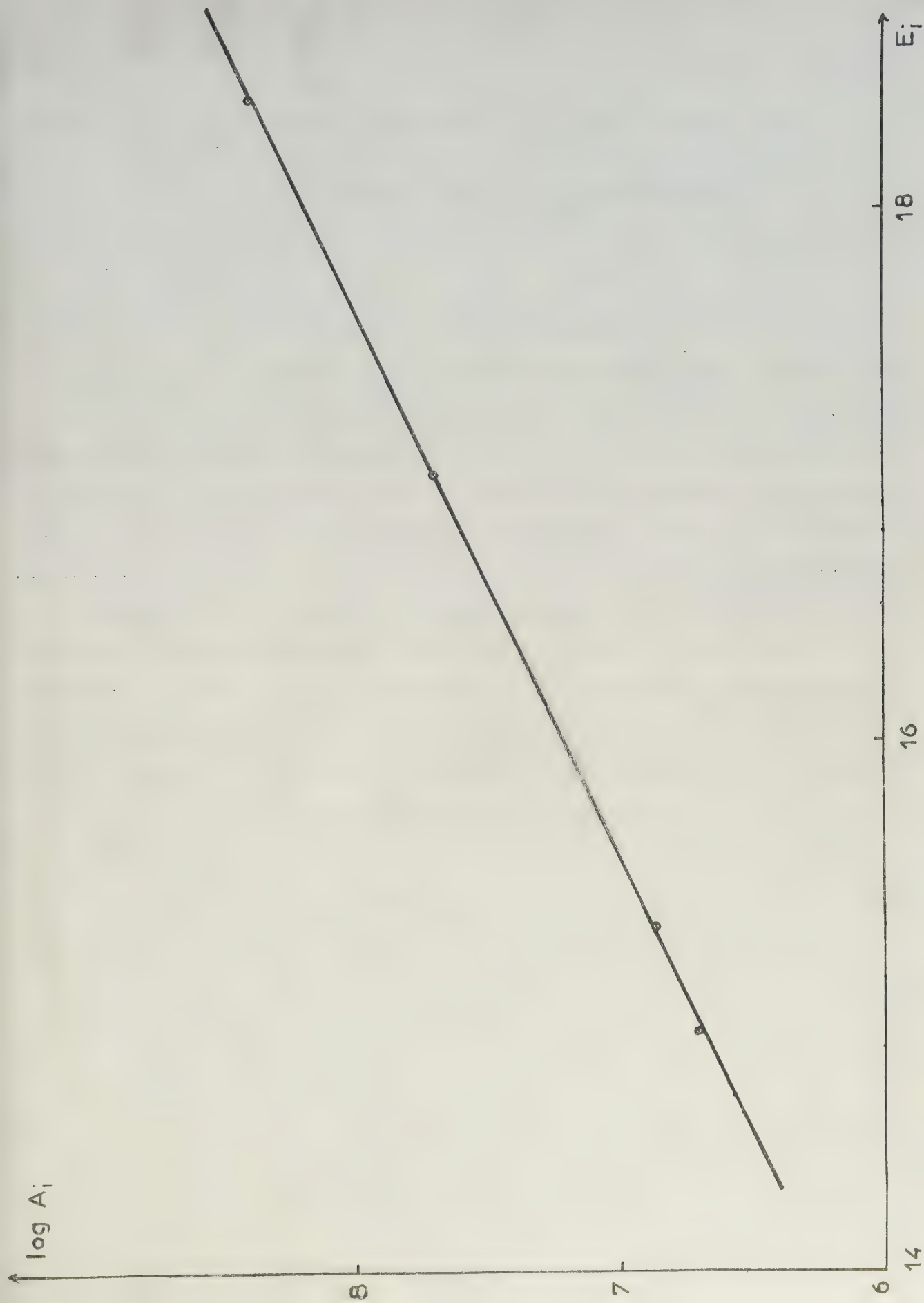
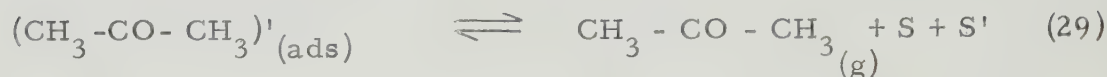
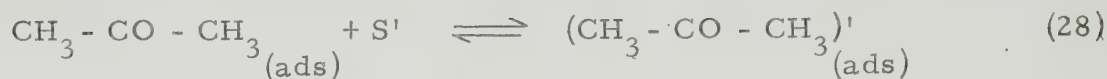


Figure 35



Dans le cas de l'oxyde de zinc traité à 300°C sous pression d'oxygène sans avoir préalablement été activé sous vide, il semble que la forte augmentation de la conductivité au début de la réaction soit due à une réduction de la surface du catalyseur. Cette variation de σ représenterait donc une évolution des propriétés du solide, parallèle à la création des sites d'adsorption O^- et Zn^+ , mais sans relation directe avec l'activité catalytique. Après la réduction de la surface du solide, le mécanisme de la réaction serait identique à celui proposé précédemment et ne ferait pas intervenir d'adsorption ionique représentée par les équations (44), (45) et (40). L'ensemble des réactions (11), (12), (28) et (29) serait donc capable d'expliquer tous les résultats expérimentaux (Mécanisme M_{12}).

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux exposés dans ce mémoire avaient pour objet de préciser le mécanisme de la déshydrogénation de l'alcool isopropylique en présence d'oxyde de zinc pur ou contenant des cations mono et trivalents (oxydes dopés). Un appareillage à volume constant, entièrement en verre, a été construit.

L'étude cinétique de la réaction, ainsi que les mesures des variations de la conductivité électrique de ZnO, au cours de la réaction ou lors de la chimisorption des gaz purs par l'échantillon a permis de proposer un mécanisme réactionnel.

L'oxyde de zinc pur est obtenu par décomposition à 120°C, sous vide poussé, de l'hydroxyde de zinc. L'activation ultérieure à 300°C, sous 3×10^{-6} torr, rend l'oxyde non stoechiométrique. Les atomes de zinc en excès se placent vraisemblablement en position interstitielle et subissent l'ionisation qui libère des électrons dans la bande de conductivité.

La déshydrogénation de l'isopropanol se produit vers 200°C avec une vitesse raisonnable mais, à cette température, le taux de transformation de l'alcool ne dépasse pas 65 %. La mesure des vitesses initiales de la réaction effectuée en présence de pressions initiales d'isopropanol différentes, indique que l'ordre initial par rapport à ce réactif est nul, donc que ce dernier recouvre entièrement la surface.

Le traitement à 300°C de l'oxyde de zinc sous pression d'acétone montre que ce produit inhibe fortement la réaction, alors qu'un traitement

identique par l'hydrogène ne provoque aucune variation de l'activité catalytique du solide.

La loi cinétique observée au cours de la réaction :

$$v = k \frac{p_{a1}}{p_{ac}}$$

semble indiquer que la décomposition de l'alcool isopropylique adsorbé représente l'étape à vitesse la plus lente.

La conductivité électrique de l'oxyde de zinc activé sous vide poussé augmente lorsque le catalyseur est mis en présence d'hydrogène ou de vapeurs d'acétone, et décroît sous l'influence des vapeurs d'isopropanol. Cependant, ces variations sont faibles et elles sont probablement dues à des ionisations secondaires. Dans ce cas, l'alcool s'adsorberait sur les ions O^- de ZnO et l'acétone sur les ions O^- et Zn^+ .

L'étude de l'activité catalytique de ZnO en fonction de la température d'activation indique que plus l'écart à la stoechiométrie est grand, plus le catalyseur est actif. Cependant, un chauffage supérieur à $450^\circ C$ provoque l'apparition de zinc métallique qui est inactif pour la réaction étudiée. Une baisse d'activité est alors constatée.

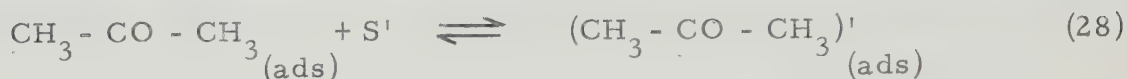
Le traitement à $200^\circ C$ de l'oxyde de zinc, activé sous vide poussé à $300^\circ C$, par une faible pression d'oxygène, n'est pas défavorable à la réaction. Comme, à cette température, l'oxygène est préférentiellement adsorbé sous forme O^- , l'hypothèse de l'adsorption de l'isopropanol sur ces sites est confirmée. Par contre, un échantillon chauffé à $300^\circ C$ sous une forte pression d'oxygène, sans avoir été préalablement activé sous vide, présente une activité catalytique initiale beaucoup plus faible que celle du solide activé sous vide, mais le taux final de transformation est plus élevé. Ce dernier résultat ainsi que la rapide augmentation de la conductivité électrique dès l'introduction des vapeurs d'isopropanol, semblent indiquer que le cata-

lyseur s'active sous l'action des partenaires de la réaction.

Le dopage de l'oxyde de zinc par les ions Li^+ et Ga^{+++} a été réalisé principalement à la surface du solide. L'efficacité de ce dopage a été vérifiée par des mesures de conductivité électrique. Cependant, une étude plus poussée reste à faire en ce qui concerne la structure cristalline, les propriétés électriques et l'influence de la température de dopage sur la conductivité de ces oxydes de zinc contenant des ions mono et trivalents.

L'étude cinétique de la réaction, dans l'intervalle de température $175^\circ\text{C} - 215^\circ\text{C}$, a montré que les valeurs de l'énergie apparente d'activation, obtenues pour les différents catalyseurs dopés, ainsi que celles de l'énergie d'activation "vraie", vérifient la loi de Constable. Un effet de compensation est donc mis en évidence, qui rend difficile l'interprétation des résultats obtenus.

Cependant, comme les énergies d'activation "vraies" sont sensiblement identiques pour tous les catalyseurs, il semble peu probable que l'étape déterminante de la réaction effectuée en présence d'oxydes de zinc traités sous vide fasse intervenir un transfert d'électrons. Le mécanisme électronique représenté par les équations (41), (42) et (40) ne peut donc être retenu puisque l'étape (42), qui d'après les résultats cinétiques doit déterminer la vitesse de la réaction, fait apparaître deux électrons de conductivité. Les faibles variations de la conductivité électrique observées au cours de la réaction peuvent provenir du blocage des sites O^- et Zn^+ par l'isopropanol et l'acétone, ce qui déplace des équilibres secondaires d'ionisation. Le mécanisme réactionnel peut alors être représenté par les équations suivantes qui ne font pas intervenir les espèces ioniques:



où S représente les ions O^- et S' les ions Zn^+ .

Dans le cas de l'oxyde de zinc traité à 300°C sous pression d'oxygène sans avoir été préalablement activé sous vide, il semble que la forte augmentation de la conductivité, qui se produit au début de la réaction effectuée à 200°C , provienne de la réduction de la surface du catalyseur qui créerait des sites O^- et Zn^+ . La réaction se produirait ensuite suivant le mécanisme proposé précédemment puisque la loi cinétique (6) est vérifiée. Le mécanisme ionique représenté par les équations (44), (45) et (40) doit donc être rejeté, et l'ensemble des équations (11), (12), (28) et (29) suffirait à expliquer tous les résultats expérimentaux.

Il a été montré qu'une relation entre l'activité catalytique et les défauts de structure de l'oxyde de zinc était probable. La création de ces défauts modifie les propriétés électroniques du catalyseur, mais les mesures de la conductivité électrique et l'étude de la réaction effectuée en présence de catalyseurs dopés semblent montrer que le facteur électronique ne joue pas un rôle déterminant dans l'activité catalytique de l'oxyde de zinc pour la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol.

L'évolution des propriétés électriques du catalyseur chauffé au préalable sous l'oxygène, qui a été considérée par d'autres auteurs (35, 37, 47) comme traduisant le mécanisme électronique de la catalyse, serait ainsi une simple conséquence de la création de défauts de structure sans jouer un rôle déterminant dans l'acte catalytique.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) J. LANGMUIR, Trans. Faraday Soc., 1921, 17, 617
- (²) H.S. TAYLOR, Proc. Roy. Soc., 1925, 108 A, 105
- (³) H.S. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 578
- (⁴) H. ADKINS, J. Am. Chem. Soc., 1922, 44, 2175
- (⁵) D.A. DOWDEN, J. Chem. Soc., 1950, 242
- (⁶) J.E. NYROP, J. Phys. Chem., 1935, 39, 643
- (⁷) C. WAGNER et K. HAUFFE, Z. Elektrochem., 1938, 44, 172
- (⁸) T. WOLKENSTEIN, Théorie électronique de la Catalyse sur les semi-conducteurs, Masson et Cie, Paris, 1961
- (⁹) C.E. GARNER, Chemistry of the solid state, Butterworths, Londres, 1955
- (¹⁰) K. HAUFFE et H.J. ENGEL, Z. Elektrochem., 1953, 57, 762
- (¹¹) N.P. KEIER et G.I. CHIZHIKOVA, Proc. Acad.Sci.U.R.S.S., 1958, 120, 1
- (¹²) F.S. STONE, Adv. in Catalysis, 1962, 13, 1
- (¹³) G. HEILAND, E. MOLLWO et F. STOCKMANN, Solid State Physics, 1959, 8, 299
- (¹⁴) H.G. SCHNEIDER et V.S. MISTRETTA (Standard Oil Development and Co) U.S. 2, 472,493, 1949
- (¹⁵) D. McNEIL, F.R. CHARLTON et Imp.Chem.Ind., Brit.636,743, 1950
- (¹⁶) J.S. WATSON, Canadian J. of Technology, 1956, 34, 373
- (¹⁷) B. LOCKSPEISER, J. of Scientific Instruments, 1930, VII, 5
- (¹⁸) J. AIGUEPERSE, B. ARGHIROPOULOS et S.J. TEICHNER, C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 550
- (¹⁹) J. AIGUEPERSE et S.J. TEICHNER, Annales de Chimie, 1962, 7, 13
J. Catalysis, 1963, 2, 359
- (²⁰) B. ARGHIROPOULOS, Thèse, Lyon 1962
B. ARGHIROPOULOS, et S.J. TEICHNER, J. Catalysis, 1964, 3, 477
- (²¹) P. AMIGUES, Thèse, Lyon 1964
P. AMIGUES et S.J. TEICHNER, Disc.Faraday Soc., 1966, sous presse

- (²²) A.A. BALANDIN et V. VASSERBERG, Acta Physicochim.S.S.S.R.,
1964, 21, 678
- (²³) J.C. BALACEANU et J.C. JUNGERS, Bull.Soc.Chim.Belge, 1952, 60,
476
- (²⁴) A. EUCKEN, Naturwiss, 1945, 32, 161
- (²⁵) T. KWAN, K. OKADA, S. MATSUSHITA, Bull.Inst.Phys.Chem.Research
(Tokyo) 1944, 23, 173
- (²⁶) J.E. GERMAIN, J. BIGOURD, J.P. BEAUFILS, B. GRAS, L.PONSOLLE
Bull.Soc.Chim.Fr., 1961, 1504
- (²⁷) J.F. GARCIA DE LA BANDA et G. KREMENIC ORLANDINI,
Anales Real Soc.Espan. de Fis.y Quim., 1958, 2, 98
- (²⁸) G.S. PARK et K.K. KELLEY, J. Phys. Chem., 1928, 32, 742
- (²⁹) J.H.S. GREEN, Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 1559
- (³⁰) PENNINGTON, KOBE, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 300
- (³¹) A.J. DANDY, J. Chem.Soc., 1963, Déc., 5956
- (³²) V.M. FROLOV, Kinetika i Kataliz, 1964, 5, 1076
- (³³) F. PEYRON, Thèse, Lyon 1965
- (³⁴) I.S. SAZONOVA, T.P. KHOKHLOVA, G.M. SUSHENTSEVA et
N.P. KEIER, Kinetika i kataliz, 1962, 3, 751
- (³⁵) G.M. SHABROWA, Chem. Techn., 1963, 4, 199
- (³⁶) O.K. BODGANOVA, A.A. BALANDIN et A.P. SHCHEGLOVA,
Izv.Akad Nauk S.S.S.R., Otdel Khim.Nauk,
1957, 7, 787
1957, 8, 909
- (³⁷) A. BIELANSKI, Catalysis and Chemical Kinetics, Academic Press Inc.,
New York, 1964
- (³⁸) J.F. GARCIA DE LA BANDA et G. KREMENIC ORLANDINI,
Anales Real Soc.Espan.de Fis.y Quim., 1959, 55 B,
465
- (³⁹) A.A. BALANDIN, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1954, 97, 449
- (⁴⁰) B.C. ALSOP et D.A. DOWDEN, J. Chem.Phys., 1954, 51, 678
- (⁴¹) G. NATTA, Chim. et Ind., 1953, 35, 705
- (⁴²) M. SUSSMAN et C. POTTER, Ind. Eng.Chem., 1954, 46, 457

- (⁴³) R.H. DODD et K.M. WATSON, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 1946, 42, 263
- (⁴⁴) J.F. MAURER et C.M. SLIEPCEVICH, Chem. Eng. Progress Symposium, Ser 48, n°4, Reaction Kinetics and Transfer Processes, 1952, 31
- (⁴⁵) F.F. WOLKENSTEIN, Problems of Kinetics and Catalysis, U.S.S.R., 1955, 8, 201
- (⁴⁶) K. HAUFFE, Adv. in Catalysis, 1955, 7, 213
- (⁴⁷) H. OTWINOWSKA, E. TRESZCZANOWICZ et S. CIBOROWSKI, Actes du 2ème Congrès de Catalyse, Ed. Technip, Paris, 1960, 1733
- (⁴⁸) R.L. GALE, J. HABER et F.S. STONE, J. Catalysis, 1962, 1, 32
- (⁴⁹) T. WOLKENSTEIN, Adv. in Catalysis, 1960, 12, 189
- (⁵⁰) E. WICKE, Z. Elektrochem., 1949, 53, 279
- (⁵¹) A.R. HUTSON, Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 1, 56
- (⁵²) I.A. MYASNIKOV, J. Phys. Chem. U.S.S.R., 1958, 32, 341
A. CIMINO, E. MOLINARI, F. CRAMAROSSA et G. GHERSINI, J. of Catalysis, 1962, 1, 275
- (⁵³) R.P. EISCHENS, W.A. PLISKIN et M.J.D. LOW, J. of Catalysis, 1962, 1, 180
- (⁵⁴) J.F. GARCIA DE LA BANDA et J. HERNAEZ MARIN, Anales Real. Soc. Espan. Fis. y Quim, 1957, Ser. 53-B, 499
- (⁵⁵) O.V. KRYLOV, S.Z. ROGINSKII, E.A. FOKINA, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk, 1957, 5, 421
- (⁵⁶) I.A. MYASNIKOV, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz., 1957, 21, 192
- (⁵⁷) I.V. KRYLOVA, M.N. DANCEVKAJA et N.I. KOBOSEV, Zurnal Fiziceskoj Khimii 1955, 2, 1684
- (⁵⁸) J.F. WOODMAN et N.S. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1393
- (⁵⁹) E. MOLINARI et G. PARRAVANO, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 5233
- (⁶⁰) G. HEILAND, E. MOLLWO, F. STÖCKMANN, Solid State Phys., 1959, 8, 191
- (⁶¹) W. DOERFFLER et K. HAUFFE, J. of Catalysis, 1964, 3, 156
- (⁶²) D.J.M. BEVAN et J.S. ANDERSON, Disc. Faraday Soc., 1950, 8, 191
- (⁶³) K. GLEMZA et R.J. KOKES, J. Phys. Chem., 1962, 66, 566

- (⁶⁴) J.P. ROBERTS, J. HUTCHINGS et C. WHEELER, Trans.Brit.Céram. Soc., 1956 55, 75
- (⁶⁵) T. BARRY et F.S. STONE, Proc.Roy.Soc.(London), 1960, A 355, 124
- (⁶⁶) J. HABER et A. KOWALSKA, Bull. Acad. Pol. Sc., 1965, 6, 419
- (⁶⁷) R. GLEMZA et R.J. KOKES, J.Phys.Chem. 1965, 10, 3254
- (⁶⁸) R.J. KOKES, J. Phys. Chem., 1962, 66, 99
- (⁶⁹) S.R. MORRISSON, Adv. In Catalysis, 1955, 7, 260
- (⁷⁰) K. HAUFFE et A.L. VIERK, Zeit. Phys.Chem., 1951, 196, 160
- (⁷¹) H.J. RUPPRECHT, Phys. Chem. Solids, 1955, 6, 144
- (⁷²) G. HEILAND, Zeit Phys., 1957, 15, 148
- (⁷³) C. WAGNER, J. Chem. Phys., 1950, 18, 69
- (⁷⁴) G.M. SCHWAB, H. FLECHTER, H. KNOSINGER, Chem.Ber., 1960, 93, 2755
- (⁷⁵) P. FUDERER-LUETIC et I. SVIBEN, J. of Catalysis, 1965, 4, 109
- (⁷⁶) J.E. GERMAIN, B. GRAS et J.P. BEAUFILS, Anales Real.Soc.Espan. Fis.y Quim. 1965
- (⁷⁷) F.H. CONSTABLE, Proc. Roy. Soc., 1923, A 108, 355
- (⁷⁸) S.J. TEICHNER, J. of Catalysis, 1965, 4, 724
- (⁷⁹) A.A. BALANDIN, Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel Khim.Nauk, 1955, 4, 624
Adv. in Catalysis, 1958, 10, 96

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE I

APPAREILLAGE ET MATIERES PREMIERES

I - Appareillage	3
II - Techniques expérimentales	9
III - Matières premières	10

CHAPITRE II

REACTION DE DESHYDROGENATION DE L'ISOPROPANOL EN PRESENCE DE ZnO PREPARE SOUS VIDE POUSSE

I - Conditions expérimentales	12
II - Analyse des produits de la réaction	13
III - Etude cinétique	14
A - Réaction en présence de ZnO fraîchement préparé.....	14
B - Réaction en présence de ZnO régénéré	34
C - Interprétation des résultats	37
IV - Etude de la conductivité électrique	49
A - Résultats expérimentaux	49
B - Interprétation des résultats	55

CHAPITRE III

INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DU CATALYSEUR

I - Influence de la température de préparation	58
A - Conductivité de ZnO en fonction de la température	58
B - Etude de la réaction	61
C - Conclusions	67
II - Catalyseur préparé en présence d'oxygène	68

A- Généralités	68
B- Catalyseur traité par O_2 à $200^\circ C$	69
C- Catalyseur traité par O_2 à $300^\circ C$	69
D- Interprétation des résultats	76

CHAPITRE IV

OXYDE DE ZINC CONTENANT DES IONS MONO ET TRIVALENTS

I - Conductivité électrique	81
II - Etude de la réaction	83
III - Conclusions	88

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	91
---------------------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	95
---------------------	----

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Applications à la chimie des jets moléculaires.

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu :

Les Membres du Jury,

M. M. PRETTRE, Président

TEICHNER

TRAMBOUZE examinateurs

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 23 mars 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

